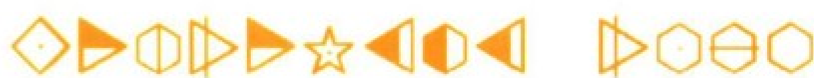
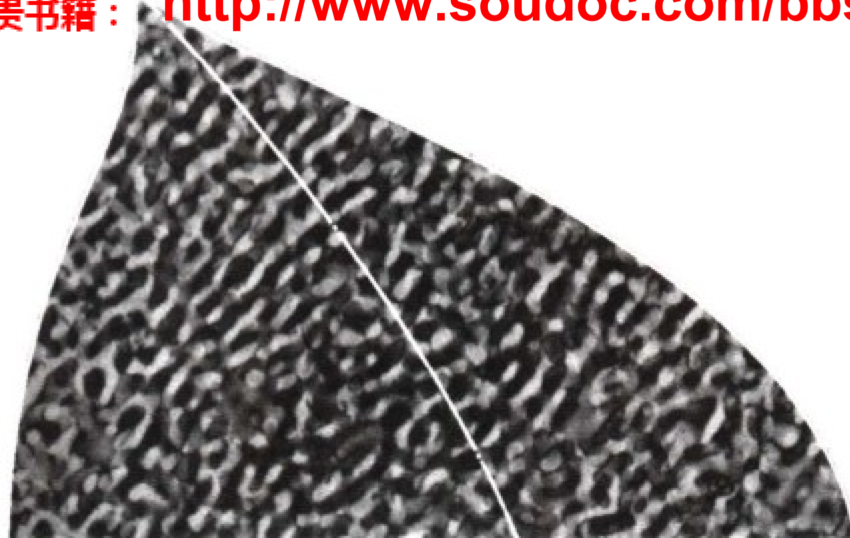


国外优秀科技著作出版专项基金资助





微观组织热力学

[日] 西泽泰二（西澤泰二） 著
郝士明 译





化学工业出版社

本书是为使读者掌握材料微观组织控制而撰写的。为了适应材料微观组织研究以及电子计算机模拟的需要，著者通过精心选材，构筑了一个完整的知识体系。全书由 9 章组成，第1章对材料组织学作了全景式回顾与展望，第 2 、3、 4 三章介绍了纯物质、溶体等单相以及多相的平衡态热力学基本问题，第5、6、7、8、9各章则对组织控制的核心问题：界面、扩散、有序化、形核和组织转变等进行了热力学解析。该书具有高屋建瓴的大局观，洞鉴古今的历史感。由于热力学对理论严整性和实际可用性的要求很高，著者以材料科学家和教育工作者的特有视角，尽可能把科学问题形象化、定量化；把全书内容归纳在93个与材料组织学有关的热力学例题之中；并精心设计了180余套共300多幅插图对其进行清晰的解答。使读者能够通过实际组织学问题的研习，来掌握热力学理论知识。

本书可供材料、冶金、机械、力学等方面的科技人员阅读与参考，也可作为材料等专业大学高年级学生和研究生的教学用书。

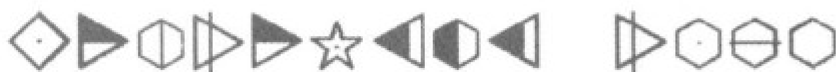


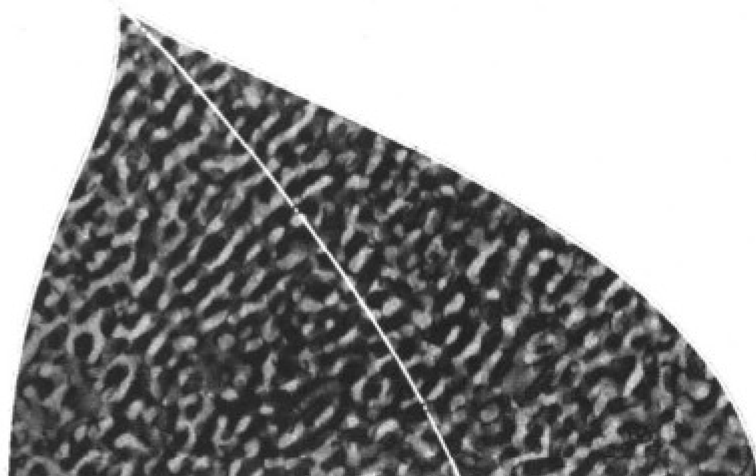
销售分类建议：材料

ISBN 7-5025-8628-8

定价：45.00元

国外优秀科技著作出版专项基金资助





微观组织热力学

[日] 西泽泰二（西澤泰二） 著
郝士明 译





化学工业出版社
·北 京·

图书在版编目（CIP）数据

微观组织热力学/[日] 西泽泰二著；郝士明译.
北京：化学工业出版社，2006.5
ISBN 7-5025-8628-8

Ⅰ.微… Ⅱ.①西…②郝… Ⅲ.热力学
Ⅳ.0414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2006）第 040805 号

ミクロ組織の熱力学/西澤泰二 著
ISBN 4-88903-028-X

北京市版权局著作权合同登记号：01-2005-5881

微观组织热力学

[日] 西泽泰二 著
郝士明 译
责任编辑：窦 臻
责任校对：顾淑云
封面设计：九九设计工作室

*

化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
购书咨询：(010)64982530
(010)64918013
购书传真：(010)64982630
http://www.cip.com.cn

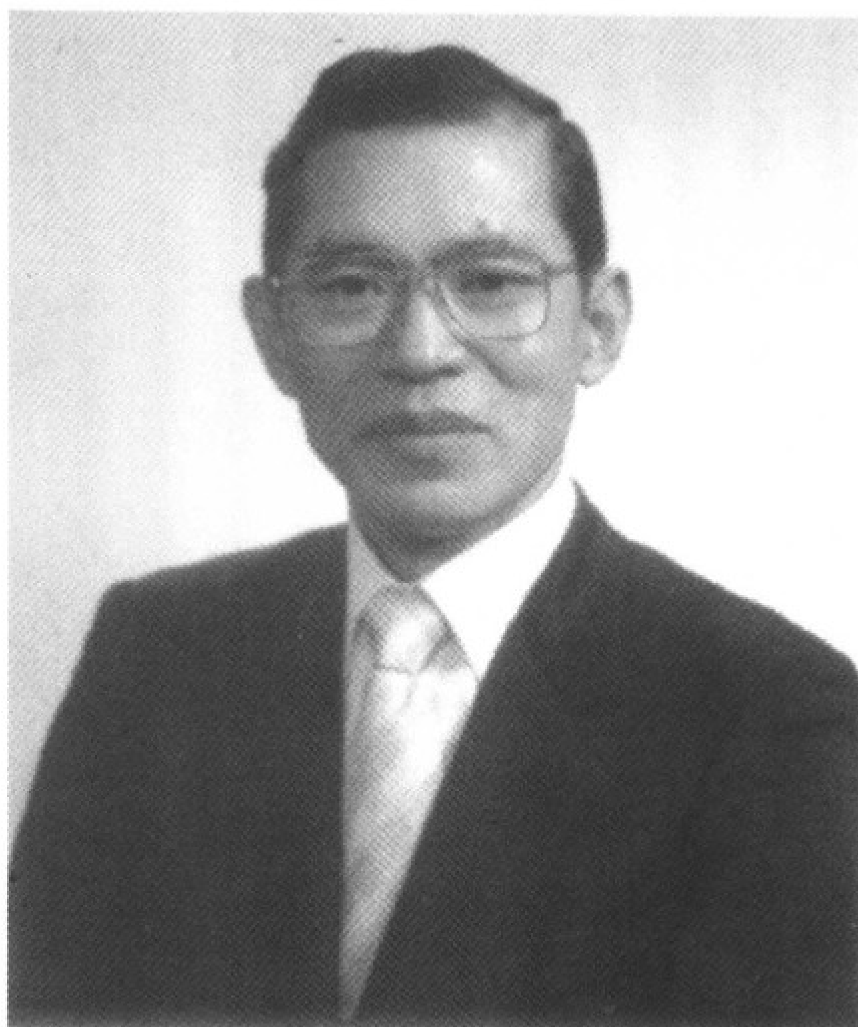
*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市万龙印装有限责任公司装订
开本 720mm×1000mm 1/16 印张 19¾ 字数 322 千字
2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-8628-8
定 价：45.00 元

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单



著者　西泽泰二（Taiji. Nishizawa）教授



中 文 版 序

中国的读者诸君：

拙作《微观组织热力学》的中文译本，通过贵国东北大学教授郝士明博士的辛勤努力终于得以出版了。我和郝君的亲密交往一直持续了长达二十多年的时间，所以，今天署有我们两个人名字的这本参考书能荣幸地为中国读者诸君所接纳，我感到由衷的高兴。

本书是日本金属学会的《现代金属学讲座丛书·材料篇》（共 9 卷）中的一卷，是为了材料领域的研究生和企业的年轻科技人员学习和参考而编撰的。虽然我尽可能做了平易的阐述，但如果仍有难于明白的事项时，我向读者推荐参考郝博士的著作[1]。因为郝君的这部著作对于与实用材料有关的基本内容进行了十分细心的解说，所以我相信与本书作为姊妹篇来参照阅读，能够收到事半功倍的效果。

我最初学习热力学始于高中时代，只用第一和第二两个定律就能对森罗万象的事物加以解析，我当时产生的那种对精湛与明快的体验至今仍难以忘怀。不过，十几年之后的 1964～1966 两年间，我赴瑞典皇家工学院（RIT）留学，师从 Mats Hillert 教授[2]，才真正懂得并亲身体验到热力学的根本价值在于被用来研究解决实际问题。本书中插入了 93 个例题，这些例题都是我在与研究生院的学生们以及企业研究所的工程师们的讨论过程中逐渐选择出来的。

谨祈本书对勤勉向学的诸位能有所帮助。

原著者　西泽泰二

2006 年　初春

---

[1] 郝士明编著：《材料热力学》，化学工业出版社，2004 年 1 月。

[2] Hillert 教授的中文版教科书《合金扩散和热力学》，M. 希拉特著，赖和怡、刘国勋译（冶金工业出版社，1984 年），相信大家都会很熟悉的。

译　者　序

本书为西泽泰二教授的著作首次介绍到我国，但是与材料热力学有缘的各方学者对著者并不陌生。我国著名学者如赖和怡、王景唐、胡壮麒、张维敬、金展鹏、乔芝郁教授等都是著者不同时期的好友。译者相信，对著者多一些了解，将有助于更好地研究和阅读其作品，因此译者不揣浅陋，根据有限的了解向读者做概略介绍，并于书末列出了著者主要学术作品目录。

著者1930年生于日本东北的仙台市。1952年毕业于日本东北大学工学部金属工学科，并进入该大学研究生院成为特别奖励研究生，1957年修业完成并留校，任东北大学工学部金属材料工学科助手。1960年晋升为助教授（相当于我国的副教授），1962年获该大学工学博士学位。著者在1964～1966年的两年期间赴瑞典皇家工学院带职进修，成为著名金属物理学者M. Hillert教授研究室的成员。1969年晋升为教授。从此，著者与其父西泽恭助教授（曾任日本东北大学工学部长）、兄西泽润一教授（曾任日本东北大学校长）一起成为著名的学者世家。著者之子日本东北大学西泽松彦教授又将这一家传做了进一步延续。

从1969年至1993年退休止，西泽泰二教授主持东北大学“金属组织学”（后改称“材料组织控制”）讲座（研究室）近四分之一世纪之久，并使其一直处于世界各国同类研究室的前列，1993年起该讲座由著者的学生石田清仁教授主持，事业继续不断发展。美国Pennsylvania RSG依据Essential Science Indicators数据库分析后公布，日本东北大学材料学科领域论文引用率在2002～2004年连续三年居世界同学科第一位，“材料组织控制”讲座是该学科的重要组成部分。

西泽泰二教授在主持材料组织学讲座期间，不仅在本科生、硕士生和博士生的培养方面倾注了大量心力，在科学研究方面也取得了卓越成就，这里简要回顾如下。

(1) 钢铁中碳化物、硫化物的组织学研究

20世纪50～60年代，著者与佐藤知雄教授一起利用电解分离法对碳化物、硫化物的空间形态、晶体结构和化学成分等进行了系统的研究，这成为今天EPMA和EDX等定量组织学领域研究的先驱。这期间发表的40余篇高质量论文，产生了深远的影响，1970年著者因此获得了日本钢铁协会的“俵国一论文奖”。我国著名钢铁材料专家、北京科技大学陈景榕教授曾评

价：对钢中碳化物研究贡献最大的是我国郭可信先生和日本佐藤教授研究组。后者所指正是上述研究工作。

(2) 多元系相图的热力学解析

从1964年以来，著者与M. Hillert教授一起，将实验、热力学解析与计算技术相结合，开拓了Fe-C-M三元系相图研究的新方法，成为后来CALPHAD相图计算领域的重要源头之一。不过，当时处于计算机普及的前夜，大量数据的相平衡计算著者竟是通过拨打算盘完成的，一时在学术界传为佳话。后来著者在磁性转变等二级相变与相平衡关系的研究方面，取得了一系列有重要价值的成果，为国际同行所称道，并且称由二级相变引起的特异两相分离为“Nishizawa horn（西泽角)”。1989年瑞典皇家工学院授予西泽泰二教授名誉工学博士称号，这是日本人首次获得瑞典的该项荣誉。1994年著者获得CALPHAD-Gibbs-Triangle奖。

(3) 扩散型相变的热力学解析

著者将珠光体转变等扩散型相变分解为碳原子扩散和界面（γ相/珠光体）移动两个过程，进而通过独特的界面研究方法，揭示了合金元素界面偏析的“拖曳效应”，成功地解决了Mo添加对珠光体转变抑制作用的分析。该研究在1971年和1977年两次获得日本金属学会论文奖。

(4) 关于钢铁材料组织控制的热力学解析

著者对Ti、Nb、B等微合金化所带来的组织变化机制进行了热力学解析，并进一步通过计算机模拟探讨了晶界钉扎效应，修正了Zener近似，建立了定量描述晶粒长大和粒子粗化的理论模型。该研究1985年获日本钢铁协会论文奖，1998年获日本金属学会论文奖。著者还获1998年度“本多纪念奖”。

(5) 组织控制与新材料开发

著者通过独特的组织控制手段成功地开发了①超级耐磨钢；②高韧性NiAl合金；③Ni-Al-Fe形状记忆合金；④特殊性能铁素体不锈钢；⑤抗蠕变钢等新材料。著者2002年获得日本钢铁协会论文奖，2005年日本钢铁协会“俵国一奖”。

正是由于这些出色成就，使著者在国内外材料学界赢得了很高声望，1988～1990年担任日本钢铁协会副会长，1991～1992年担任日本金属学会会长。此外著者还担任国际合金相图委员会（APDIC）委员（1986～1995年)，《CALPHAD》杂志编委（1980～2002年)，《J. Phase Equilibria》杂志编委（1980～2001年）等。1991年西泽泰二教授受聘为我国东北工学院（今东北大学）名誉教授。

该书的写作历时 6 年之久，这不仅因为著者在退休后出任“住友金属工业”的特别顾问，肩负着对工程技术人员的理论指导，占用了较多时间，更由于著者严谨的治学态度。从本书中虽然能绰约看出当年授课讲义的影子，但是不仅篇幅已大幅度增加，而且内容也随材料科学的发展而更新和扩充。在这 6 年中著者数易其稿，一再精益求精。

我体会到《微观组织热力学》一书有如下几方面的特点。

首先，该书有高瞻远瞩的大局观。就专长而言著者是一位金属学家，但是，在材料科学已经发展成为“所有材料的科学”的今天，必须对“材料”整体有一个再认识。本书给出了“材料”区别于“物质”的划分原则，令人信服。在全书的理论解说和实例分析中也始终贯彻了这种不囿于金属，着眼于材料整体的思考。

其次，该书有洞鉴古今的历史感。著者从 20 世纪 50 年代初进入材料领域，半个多世纪以来著者亲历了材料科学从形成到成熟的全过程。本书历史地分析了材料的实际开发与热力学的关联，不仅对物质与材料科学的历史和微观组织探究史做了发人深思的回顾，而且在全书的阐述中一直贯穿着一位学者对前辈功绩的追怀与欣赏。

另外，该书富有选材的新颖性和解说的例证性。热力学是理论性和应用性都很强的科学，著者以其材料科学家和教育工作者的特有视角，善于把科学问题形象化，通过定量分析材料组织学的实例解说热力学理论。在长期的教学、科研实践中，在与工程技术人员的讨论中，著者积累了大量与材料组织学有关的热力学问题。在本书中，著者精心设计了 180 余套（300 多幅）插图进行清晰的定量解答，使读者能够通过实际组织学问题的研究来学习掌握热力学理论知识。

希望本书能成为我国读者在学习和工作实践中的朋友。

郝士明

2006 年 3 月



《现代金属学讲座丛书》发刊辞

迎着21世纪的来临，新技术-新材料开发的声音忽然高扬起来。其实，支撑延续数千年物质文明的主角应当是金属材料，诸如青铜器时代，铁器时代这些称呼就是明证。在继续向着航空-航天时代、电子时代、新能源时代迈进的今天，以及从现在起进一步走向未来的途程中，这个基本态势是不会改变的。从这个意义上讲，今后，以占据周期表一半以上的金属元素为基础的材料科学与技术的重要性还会不断地增强。

日本金属学会从创立以来，已经历了半个世纪。这期间荟萃了从基础到应用的研究人才和技术人才，他们不仅一直在我国金属事业的发展方面发挥着先导作用，而且在最近迎来国际化的今天，其活跃舞台的开阔度及规模的世界性也都在发展。这一时期，材料科学与技术的进步幅度确实令人惊异。不过，专门知识、信息的这种加速度式的发展也带来了另一种倾向，这就是给知识体系的重新整合带来了混乱和困惑。

1954年以来，日本金属学会发行了新体制的金属讲座丛书，从那时起经过二十余年的不断修订再版直至今天，这套丛书在培育有志从事金属事业的青年学者方面所取得的功绩是不胜枚举的。但如前所述，它因难以适应最近材料更新时代的要求而产生的各种问题也是不争的事实。因此，本会策划进行全面修订，出版发行这套《现代金属学讲座丛书》。已经出版了《熔炼篇》，此后继续着手《材料篇》的编撰，预定以年度计划形式逐年发行。本篇讲座的构成如下面所列，这是由编撰责任人（见括弧内）所组成的编撰委员会（和泉 修任委员长）进行认真讨论后确定下来的。

《材料的结构与性能》（平野贤一），《微观组织热力学》（西泽泰二），《材料强度的原子理论》（木村 宏），《有色金属材料》（和泉 修），《电导体与半导体材料》（本间基文），《磁性与介电材料》（本间基文），《原子能材料》（诸住正太郎），《金属表面物性工学》（江岛辰彦），《铸造凝固》（井川克也），《金属加工》（和泉 修）。

期待着本篇讲座丛书将成为新时代材料开发的里程碑。

日本金属学会会长　井垣谦三

1985年2月

追记

计划完成后，本会为了促进其施行，对整个出版计划又进行了全面修改，结果是：第 6 卷《电导体与半导体材料》与第 7 卷《磁性与介电材料》暂停出版，第 2 卷《材料组织》改成《微观组织热力学》。

《现代金属学讲座丛书·材料篇》已出版的书目[1]

第 1 卷 《材料的结构与性能》
第 2 卷 《微观组织热力学》
第 3 卷 《材料强度的原子理论》
第 4 卷 《钢铁材料》
第 5 卷 《有色金属材料》
第 8 卷 《原子能材料》
第 9 卷 《金属表面物性工学》
第 10 卷 《铸造凝固》
第 11 卷 《金属加工》



[1] 本社只翻译出版其中第 2 卷。

序

所有材料，无论是木材等天然材料，还是人工新材料都具有各自的内部结构，即微观组织。

这种“微观组织”的研究，是以1863年H. C. 索拜对钢铁材料进行的显微镜观察为起点而逐步展开的。到了20世纪的50年代初，金属组织学（Metallography）便已经出现了，而且在这之后，陶瓷和聚合物的微观组织学也突飞猛进地发展起来，迅速地出现了一个横向研讨不同种类的所有材料的材料科学（Materials Science）。

关于“微观组织”研究的另一条主线是1875年由J. W. 吉布斯创始的“异相平衡热力学”研究。但是，热力学这门学问最初是以“热和能的控制”为主题而诞生的科学，是以诸如能量、熵和化学势等无法直接看见的抽象概念作为研究对象的。因此，在那个时代，志在材料开发的学生们，对热力学可能并不会有什么特别的亲近感。

但是，时至今日情况大变，被称作“材料地图”的多元平衡相图与热力学的密切关系已无需多说了，就是“沉淀析出”和“共析相变”这样的微观组织转变也可以在热力学的引导下通过电脑来进行计算，并根据计算绘出图形，加以预测。所以说，目前已经进入了这样一个时代：要把热力学从“微观组织学”中抽掉已经是不可能的了。

为了适应形势的这种快速变化，本书的书名由最初确定的《材料组织》，变成了现在的《微观组织热力学》。此外，本书还舍弃了通常的叙述习惯，采用了针对相关例题的解答方式。我们相信，在理解和掌握热力学原理方面，与单纯记忆基本定律相比，通过实例来进行学习应该是更有效的方法。

如果本书能够在材料的研究开发方面对读者有所帮助的话，我们将深感欣慰。

《现代金属学讲座丛书·材料篇》编撰委员会委员长
和泉　修
2005年2月

目　　录



1 绪　　论

—材料的微观组织学　回顾与展望—

只有用心才能看得清楚。
实质性的东西，用眼睛是看不见的。

［法］圣埃克苏佩里：《小王子》（汪宗文 谭棕元译）[1]

1.1　物质和材料

在本章之始，为了要清楚地说明材料（materials）究竟是什么，我们先来考察一下它与物质（matter）的差别。其实这两者之间的区别是十分模糊的，恐怕每个人的见解都会彼此不同。在本书中，则是根据是否把“微观组织”作为“关键词”，来区别“材料”和“物质”这两个概念的。

例如，在提到原子序数为6的元素碳时，对物质本质感兴趣的人可能想到的会是金刚石或者富勒烯（fullerene）（国内通称为球碳——编辑注），并就其晶体结构和原子之间的结合力等加以描绘［图1.1(a)］；而更重视实际应用的人在头脑中浮现的则可能是用于制作网球拍、高尔夫球杆的碳纤维，而碳纤维高强度的秘密正在于厚度约1 nm的石墨晶体薄带的排布，即所谓的“微观组织”［图1.1(b)］。

后者的碳元素是“材料”，这里是把“微观组织”作为关键词的；而与此相反，前者的碳元素是“物质”，因为这里是把探明本质作为第一要义的，这时，完整的、无缺陷的单晶体才是理想的研究对象。

再来考察另外一个例子——高分子（聚合物）。所谓高分子（聚合物）是由10^3个以上的原子构成的基本分子（单体）以线状或网状结合而成的“物质”。仅由一种单体构成的高分子叫做同质聚合物，而由两种以上的单体构成的高分子叫做异质共聚合物［图1.2(a1)、(a2)］。大多数高分子都是无定形（非晶态）的，因此拿来与金属或陶瓷进行对比也许有些牵强，不过，如果把单体看作是物质的基本单元，则同质聚合物对应于纯金属，异质共聚合物对应于固溶体。

---

[1] 日文原著引用的是内藤濯的日文译文。

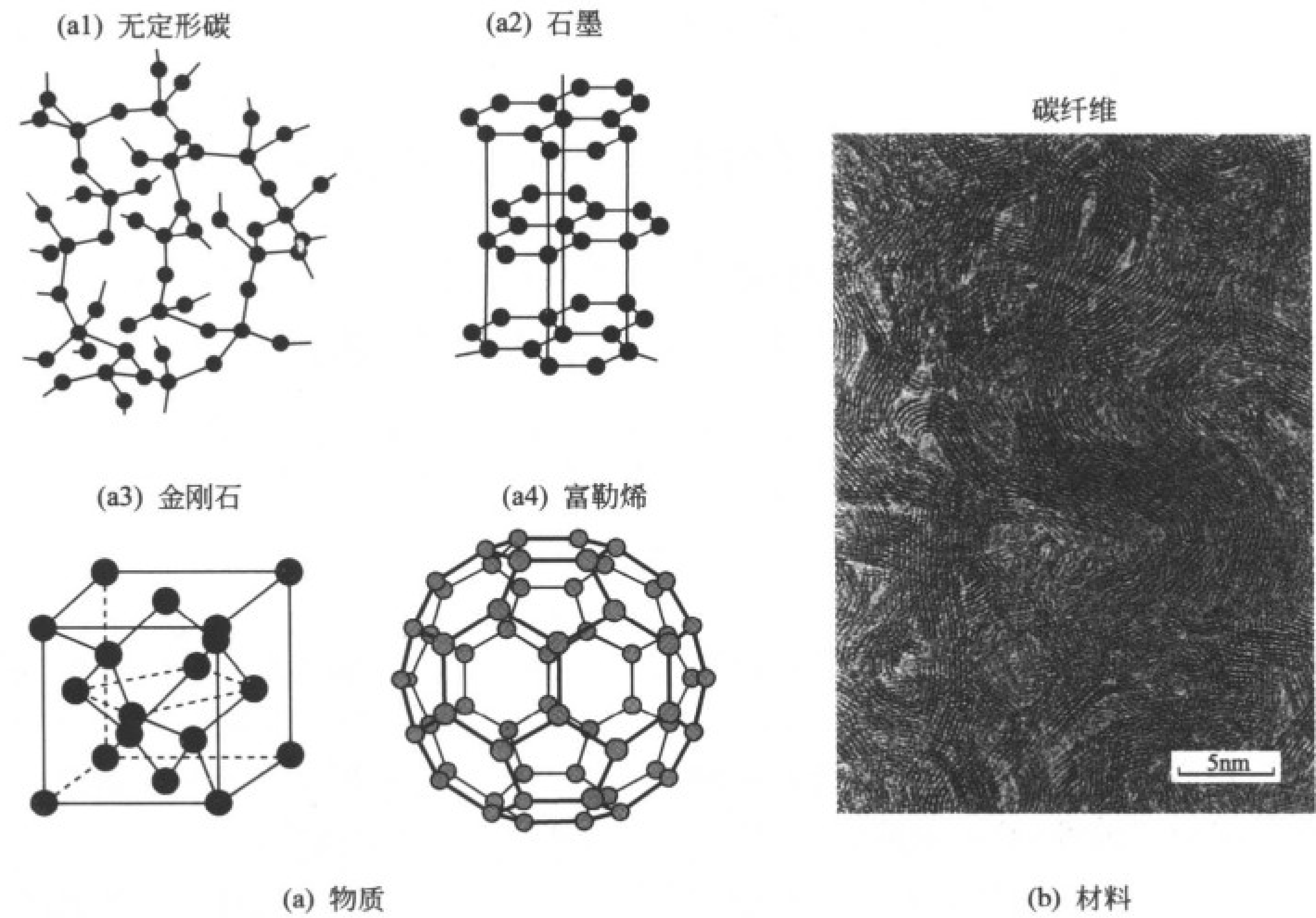


图 1.1　物质与材料（材料中出现微观组织）

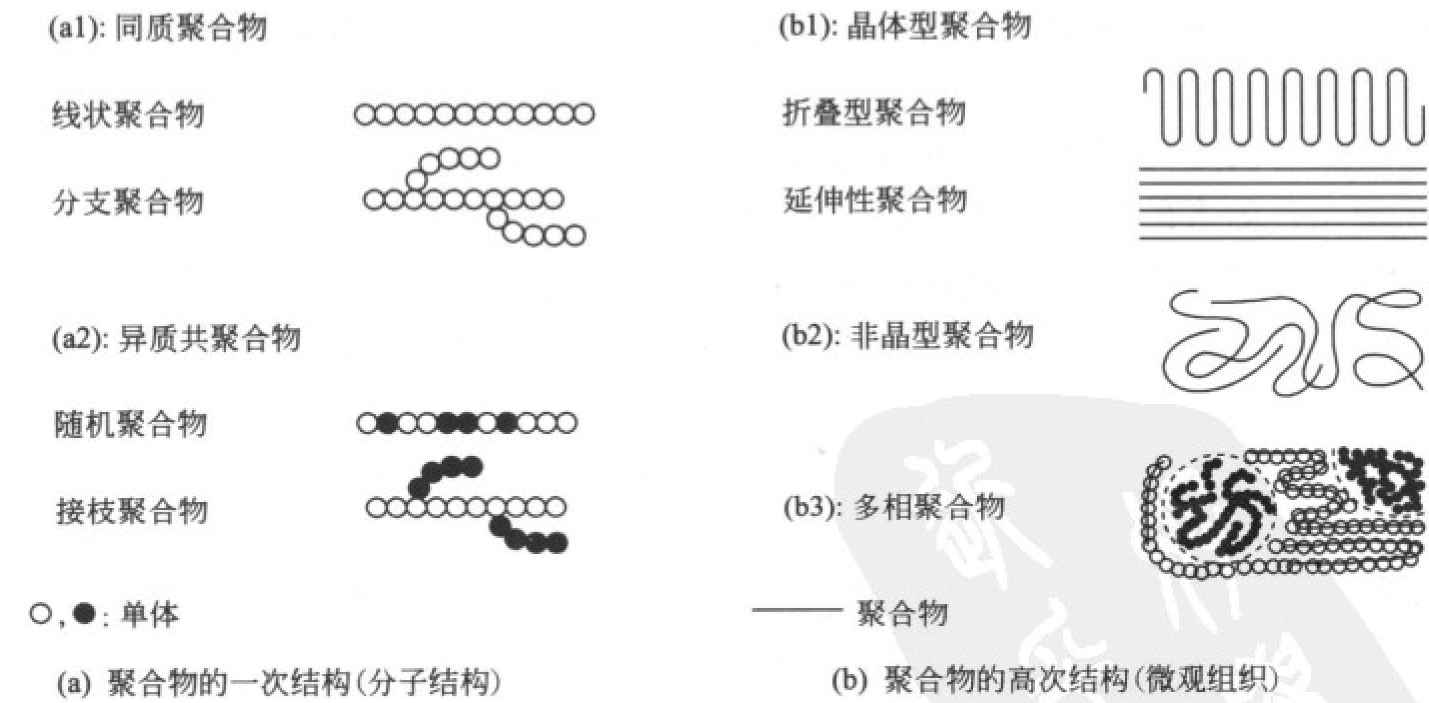


图 1.2　若将高分子结构中的一次结构看作分子结构，高次结构看作微观组织，则可以与金属和陶瓷的内部结构相对应

在高分子科学中，以上所述的高分子的结构被称作“一次结构”。1939年发明的尼龙等第1代高分子，就是以这种一次结构的设计和控制作为中心课题的。而后来，在20世纪70年代以后开发出来的凯夫拉尔和超级尼龙等高分子是控制“高次结构”的产物。例如，既有图1.2(b1) 所示的分子取向整齐一致的结构，也有图1.2(b3) 所示的将两种以上的高分子复合起来的“聚合物合金”等诸多种类。由以上这些例子可以看出，高分子的所谓高次结构可对应于“微观组织”。因此可以说，近年来开发出来的高性能高分子正是以控制“微观组织”作为关键技术而发展起来的“新材料”。

如上所述，时至今日，抽掉“微观组织”的“材料学”是不存在的。因此在本书中，这样区别以下两个概念：以“微观组织”为关键词的是“材料科学”；而不考虑“微观组织”的是“物质科学”。

1.2 物质科学小史[1]

1.2.1 德谟克利特的原子论

物质科学历史第1幕的主角是古希腊的一位哲学家德谟克利特（Democritos)。虽然在物理学、伦理学、音乐等范围广泛的领域里都留下他的著作，但是，德谟克利特之所以成为一个不朽的名字还是由于他的“原子论”。他断言，所有的物质都是由“不可能再进一步加以分割的**原子**：a(否) tom (分割)”构成的。

德谟克利特的原子论受到了坚持否定“物质不连续性”的亚里斯多德 (Aristoteles) 及其学派诸人的抵制和打击，但是，在经历了古罗马时代、中世纪以及其后的文艺复兴时期，即在两千多年之后它却受到了牛顿 (I. Newton) 的粒子学说和拉瓦锡（A. L. Lavoisier）的元素学说的继承，再进一步由于向现代基本粒子理论的发展，原子论实现了辉煌的“再生”。

1.2.2 近代化学的诞生

在中世纪停滞了漫长时间的物质科学，到了18世纪的后半叶却发生了快速的发展。成为发展契机的事件是舍勒（K. W. Scheele）和普里斯特利 (J. Priestley) 对氧的发现。通过1772年的这一发现，弄清了氧化反应的本质。如图1.3所示，元素发现的步伐显著地加快了，进而使这个时代成为活跃着两位创立近代化学的巨人拉瓦锡和道尔顿 (J. Dalton) 的时代。

在图1.3中有一点需要注意，那就是当伽利略 (G. Galilei) 和牛顿等创立物理学的时候（17世纪)，化学元素仅仅只有14种，即图1.3中的11种

再加上 As、Sb 和 P。由此可以看出物质科学（化学）因为其自身的复杂性，它的近代化步伐显著地落后于物理学。

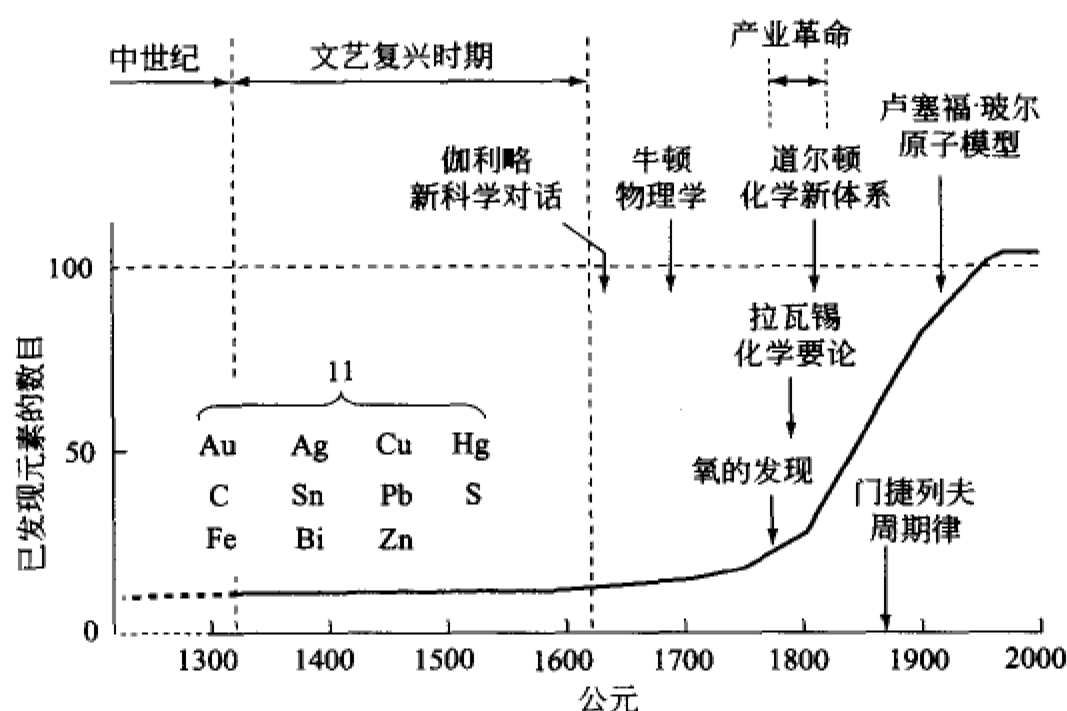


图 1.3 与物理学相比物质科学（化学）实现近代化要晚得多

被称作化学革命主将的拉瓦锡在法国大革命爆发的 1789 年发表了他的“化学要论”一书，该书中把 33 种元素（后来知道，其中有 10 种是化合物）分类为 4 组，提出了人类史上最初的元素表。其后，道尔顿继承了拉瓦锡的事业，在 1803 年发表了他的“化学新体系”一书，给出了 20 种元素的原子符号和原子量。到了 1869 年门捷列夫（D. I. Mendeleev）综合当时所有的成就，最终发现了元素周期律。

其后，汤姆孙（J. J. Thomson，1903 年）和卢瑟福（E. Rutherford，1911 年）相继确定了电子和原子核的存在，玻尔（N. H. D. Bohr）在 1913 年提出了原子模型，物质科学的历史长剧在经历了高潮之后，其第 2 幕徐徐降下。

1.3 微观组织学的形成

1.3.1 微观组织的发现

我们在日常生活中所营造出来的是一个“宏观世界”，在“宏观世界”与物质的基本要素——“原子·分子世界”之间，还存在一个“微观组织（microstructure）的世界”（如图 1.4 所示）。使用显微镜探索这个“微观组织世界”的第 1 人就是因弹性定律而闻名于世的科学家胡克（R. Hooke）。

与牛顿同时代的这位优秀的实验科学家胡克，在 1665 年刊行了他的满

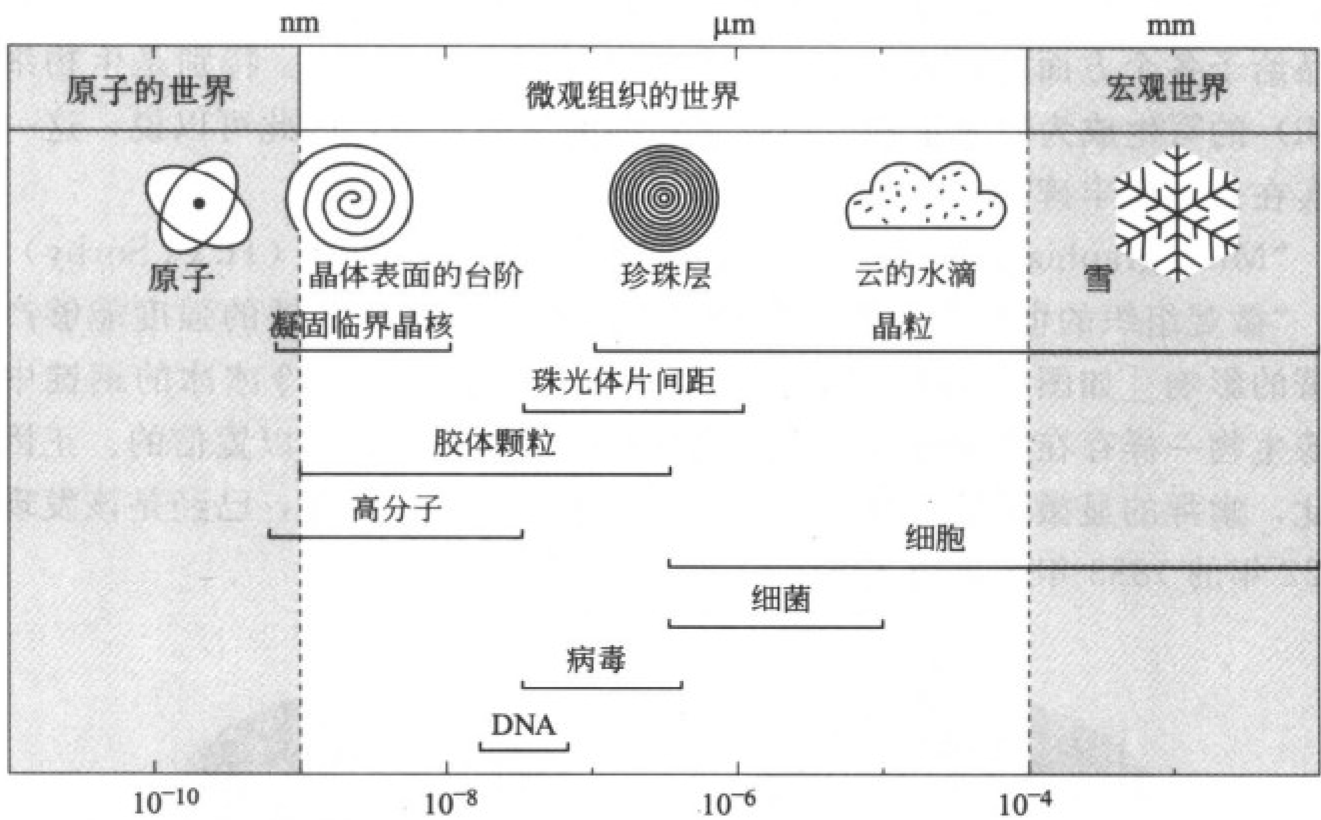
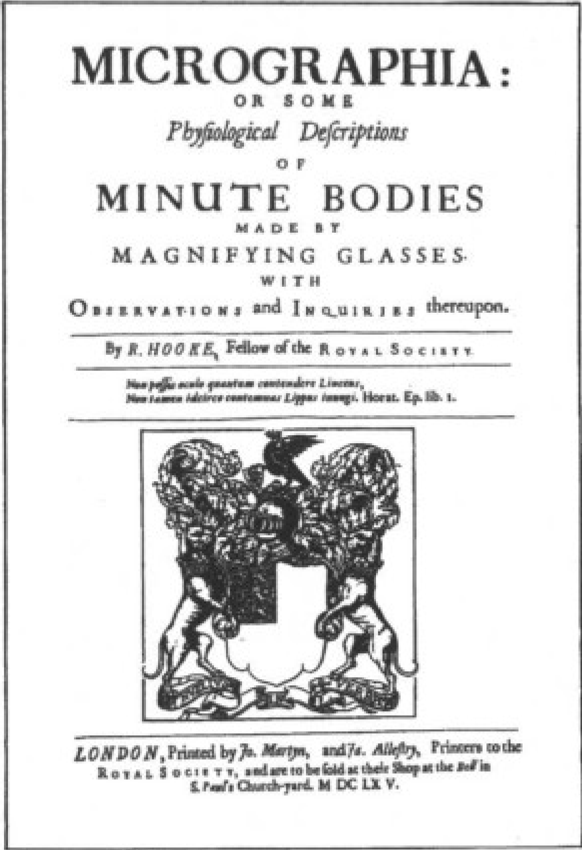
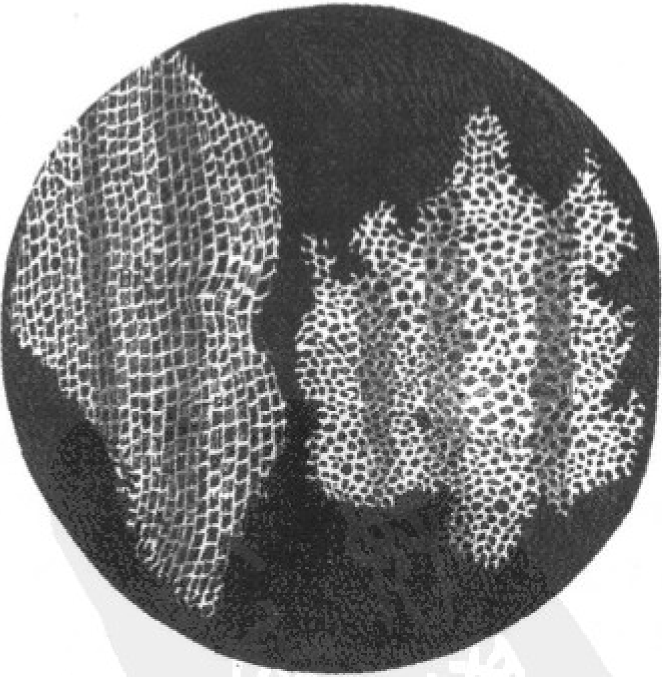


图 1.4 微观组织的世界

［微观（micro）和宏观（macro）是来源于希腊语的
mikrós 和 makrós 的成对词语，这里的分界线是肉眼的分辨能力（0.1mm）］



(a)



(b)

图 1.5 胡克的《Micrographia》的封面（a）和软木塞细胞的写生（b）

载着各种各样微小物体写生画的豪华著作“微观图画”（Micrographia），该作品给予各个方面的影响是十分巨大的（如图 1.5 所示）。特别是生物细胞（cell）的写生成为后来生物体组织学和细菌学的开端，因此可以说，这一发现实在是一座丰碑[2]。

“Micrographia”刊行 200 年之后的 1863 年，索拜（H. C. Sorby）发现，“微观组织的世界”在钢铁材料中也存在，而且对钢铁的强度能够产生显著的影响［如图 1.6(b) 所示］。但是，这个光秃秃、冷冰冰的钢锭中居然像生物一样存在着细胞状的微观组织的发现，是令人难以置信的。正因为如此，索拜的显微镜照片在英国钢铁学会志上的首次刊登，已经是该发现之后 22 年的 1885 年的事情了[3~5]。

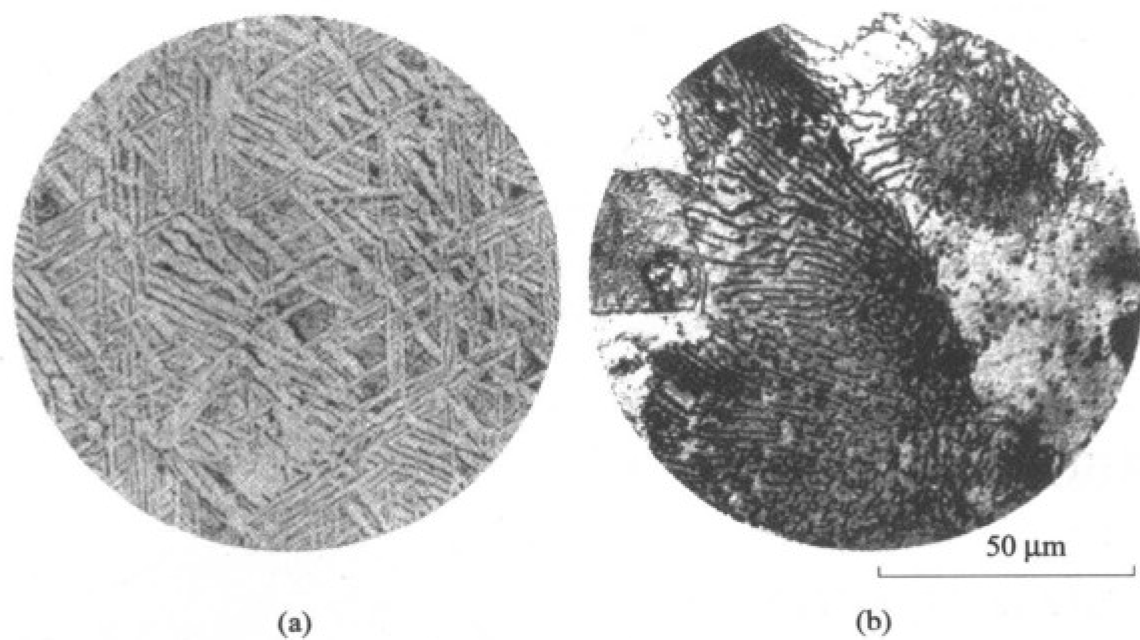


图 1.6　富有历史意义的宏观组织和微观组织

(a) Fe-Ni 系陨铁的魏氏组织（研磨断面后腐刻，用石版印刷法复制的作品，原尺寸）；
(b) 碳素钢的珠光体组织（利用谢菲尔德大学收藏的索拜的原始试样拍摄的照片×500）

不过，如果说到用肉眼就可以看到的金属组织，比如日本刀和大马士革剑上的“波纹”，那是从很早以来就知道的。而且，维也纳博物馆馆长魏德曼斯泰廷（A. von Widmanstätten）在 1820 年发表的陨铁的宏观组织［见图 1.6(a) 所示］照片，即使与近些年的组织照片比赛的应征作品相比，其魅力也是并不逊色的。但是由于这是处于密勒指数（1839 年）、布拉菲点阵（1848 年）等晶体学基本概念尚未普及的时代，装饰着微观组织探究史的华彩乐段也只能在这里终止了[6]。

但另一方面，诞生并且成长于钢铁之都谢菲尔德的索拜，却将观察岩石微观组织的方法应用于钢铁方面，成功地确立了一整套我们今天仍在使用的

观察微观组织的操作方法。这种方法包括研磨试片的断面、通过腐刻以显示微观组织、利用反射式显微镜进行观察等一系列的环节。

人们说，“科学起始于观察”，因此可以说，索拜是不愧为材料微观组织学之父的。

1.3.2 从观察到科学

由于胡克和索拜的努力，打开了通向“微观组织世界”的大门。今天电子显微镜的分辨能力已经又再进了一步，到达了纳米以下量级的“原子·分子的世界”。

但是，仅仅积累观察的结果是不能了解“事物”的本质的。为使微观组织学变为成熟的科学，超越观察的思索，特别是依据热力学构筑坚实的基础是十分必要的。

热力学是在18世纪后半叶开始的产业革命中哺育出来的，首先确立了以“热与功”的互换性为主题的“第一定律，即能量守恒定律”；其后，在改善热机效率的各种努力中，创造出了“熵”的概念，随之产生了“第二定律，即熵增大定律”。从19世纪的后半叶直到20世纪初年，以这两个定律为基本原理的热力学思维方式被引入到多方面的科学领域，逐步发展出来以化学反应的解析为主要着眼点的“化学热力学”；与统计力学合流而成的“统计热力学”等（如图1.7所示）。

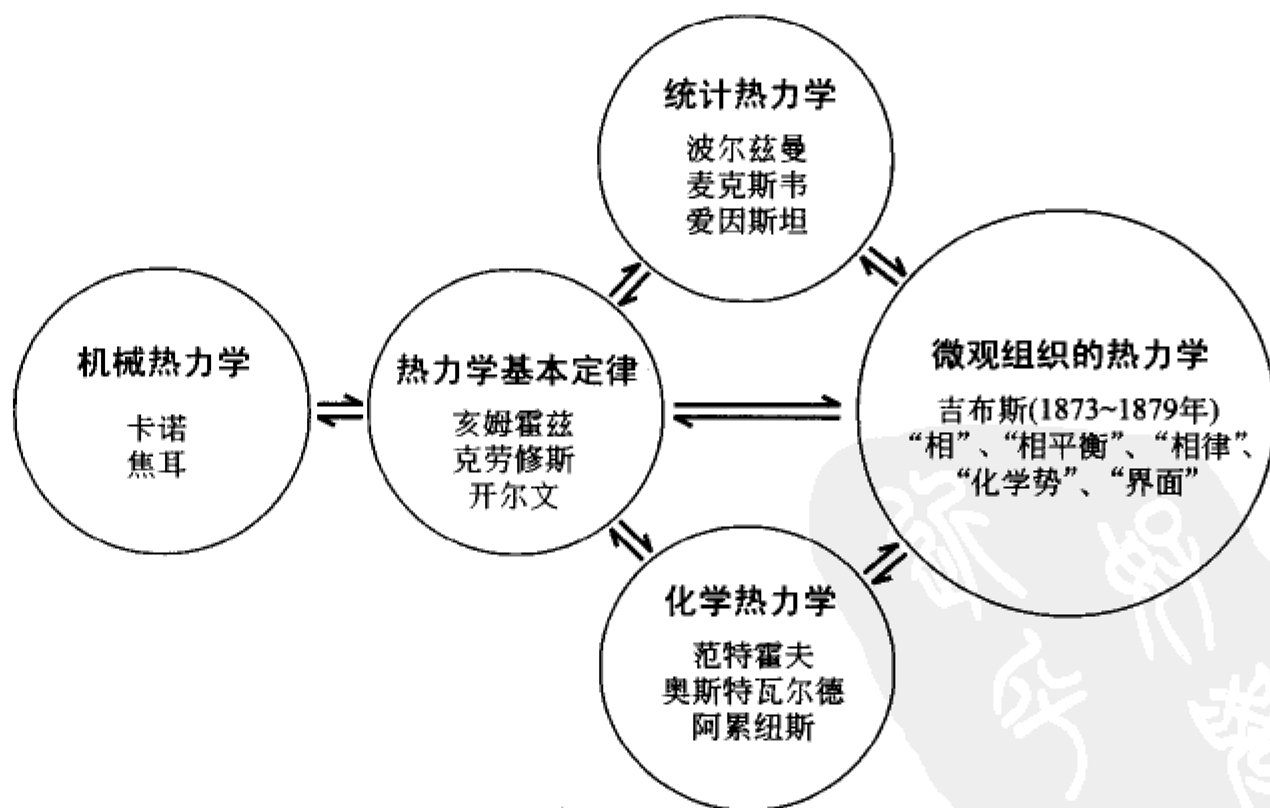


图1.7 热力学的系谱及其向微观组织的拓展

"微观组织的热力学"的开拓者是美国耶鲁大学的吉布斯(J. W. Gibbs)。他在1873～1879年以"论不均匀物质系统的平衡"为题发表了一系列的论文，使得在认识微观组织本质方面所必需的一些基本概念，如"相"、"相平衡"和"化学势"等得以最终明确，并提出了有名的"相律"。他还进一步关注"界面"的重要性，对界面吸附和由表面张力引起的内压力等问题进行了深入的探讨[7]。

吉布斯的这些论文充满了卓越的思想，但是也非常艰深难解。可是，这些思想通过奥斯特瓦尔德（F. W. Ostwald）的德语译本（1891年）等在欧洲也传播开来，终于发展成如表1.1所示的庞大的知识体系。

表1.1　微观组织的热力学年表（迄1975年）

公　　元	研究者:研究项目
	← 吉布斯:创立微观组织的热力学
1880	—
	← 奥斯汀:Fe-C系相图
1900	—
	← 塔曼:讲授物理冶金学
1920	—
	← 沃尔默-韦伯:形核的热力学
	← 布拉格-威廉-高尔斯基:固溶体的有序化
	← 约翰逊-迈尔-阿夫拉米-考尔莫高罗夫:相变公式
1940	—
	← 甄纳-斯密司:晶界的钉扎
	← 科垂尔:位错的钉扎
	← 加克松:固液界面凸凹的热力学
	← 卡恩-希里阿特-希拉特:失稳分解
1960	—
	← 李夫舍茨-瓦格纳:奥斯特瓦尔德熟化
	← 考夫曼-希拉特:计算相图

对于上表的主要项目，从下章起将要进行详细的解说，所以这里想继续对材料的历史再稍作些考察。

1.4　材料科学之花的绽放

1.4.1　钢铁材料的进步

由索拜和吉布斯奠定基础的微观组织学给材料的研究和开发带来了重要的变革，新材料一个接一个地被应用于实际工程中。

最早迎来成熟期的是金属材料，特别是表1.2的左栏所记录的钢铁材料，从19世纪末到20世纪初开发出了强韧钢、不锈钢等很多种类的特殊钢。就是在日本，也于1917年由本多光太郎、高木 弘等发明了KS永磁钢，在磁性材料的历史上留下了不朽的足迹。

1.4.2 合成聚合物和陶瓷材料的跃进

钢铁材料是现代文明的支柱，建筑物、桥梁、车辆等的骨干部分无一不是由钢铁材料制成的，当然，结构材料的全部并不都是钢铁。特别是1937年卡罗札斯（W. H. Carothers）发明的尼龙是人类历史上最早的合成高分子材料，是宣告新材料黎明时代到来的第一声鸡鸣。

如表1.2的右栏所示，高分子科学是在1920年由德国的斯塔乌丁格（H. Staudinger）等首先倡导，而在第二次世界大战之后终于起步的新兴领域。但是在尼龙出现之后的发展速度是非常惊人的，在短短的四分之一世纪里，合成聚合物已跃进成为可与金属、陶瓷相比肩的三大工业材料之一。

表1.2 新材料的开发史

年代	金属材料	陶瓷材料	合成聚合物材料
1800	拉瓦锡-道尔顿 近代化学形成		杜马 甲醇基 凯库勒 苯环 结构 }有机化学形成
1850			
	索拜 吉布斯 }材料组织学的形成	格雷姆 倡导胶体 西格蒙德 超显微镜 }胶体科学的形成	
1900	强韧钢 杜拉铝 18-8 不锈钢 KS 永磁钢	扎卡利阿京 玻璃结构模型	斯塔乌丁格 倡导高分子科学
	取向电磁钢板	OP 永磁体	尼龙 玻璃纤维强化塑料
1950	硅-半导体		
	形状记忆合金 微合金钢	透明氧化铝 光导纤维 高强度氧化锆 超导氧化物	碳纤维强化塑料 复相聚合物

另一方面，从古代起就一直使用的砖瓦、水泥和普通陶瓷制品等旧有的陶瓷材料，也接受了微观组织学的洗礼，向着精细陶瓷材料的方向转变，具有各种各样功能的材料一个接一个地被开发出来。这种精细陶瓷材料的“第1号”是1933年由加藤与五郎-武井 武发明的OP永磁体（Oxide Powder Magnet），这是现今占永磁材料一半以上的铁氧体永磁体的最初端绪，是一项具有历史意义的发明。

1.4.3 材料科学的形成与发展

如上所述，新材料令人目不暇接的出现，成为与材料有关的科学领域再划分的驱动因素。20 世纪 60 年代，材料科学（Materials Science）诞生了。

材料科学的最大目标，莫过于将金属、陶瓷和聚合物这些分别在各自领域里积累起来的所谓“纵向的”知识和技术，进行“横向的”沟通和整合，进而确立一个统一的科学和技术体系。

初期的材料科学之中，先行一步的金属材料科学发挥着核心作用，但是今天陶瓷材料和聚合物的科学也已经能相互并列了，处于相互启发的态势。例如，“聚合物合金”是利用了金属学传统技法的新材料；反过来说，由于受到玻璃纤维强化树脂所获得的令人惊叹的强韧性的启发，对“组织设计”的重要性进行了再认识，这是产生强度和塑性兼备的“高强度双相钢”等材料的重要基础。

今后的材料开发，将不仅要着眼于最终用途上所发挥的性能之优劣，还必须要注意到这种材料的制造过程对地球环境方面带来的影响，但这些问题本书已无暇论及了[8]。

具有广泛视野的材料科学，特别是作为本书主题的热力学所追求的普适性和平衡感，今后将一定会变得越来越重要。

参考文献

(1) 湯浅光朝：物質の探究，NHKブックス249，日本放送出版協会，(1976).
(2) NHK ナノ·スペースプロジェクト：ナノスペース（上），超ミクロ宇宙への旅，日本放送出版協会，(1992).
(3) 中沢護人：鉄のメルヘン（金属学をきずいた人々）アグネ，(1975).
(4) C. S. Smith：*A History of Metallography*，University of Chicago Press，(1960).
(5) A. G. Quarrell：*Metallography—a hundred years after Sorby*，The Iron & Steel Inst.，(1964).
(6) R. F. Mehl：*On the Widmanstätten Structure*，*The Sorby Centennial Symposium on the History of Metallurgy*，ed. by C. S. Smith，AIME，(1965)，245-269.
(7) *Collected Works of J. W. Gibbs*，Longmans，Green & Co. Inc.，(1928).
(8) K. Easterling：*Tomorrow's Materials*，Inst. Metals，(1990)；石崎幸三訳：トゥモローズ·マテリアル，内田老鶴圃，(1992).

演练习题

1.1 请调查从放大镜一直到电子显微镜的各级微观组织观察方法的

进展。

1.2 将材料的各种性质可以大致分成像“硬度”这样的因微观组织不同而显著变化的性质和像“相对密度”这样不因微观组织而变化的两类，前者称为“结构敏感的”（Structure-sensitive），后者称为“结构不敏感的”（Structure insensitive）。试在两类典型的性质中各选出 3 种，并就其与微观组织的关系加以说明。

1.3 试从微观组织学的角度探讨下列各项给材料科学的发展带来巨大冲击和震动的发明和发现。①杜拉铝（1906）；②氧化钍钨丝（1917）；③玻璃纤维强化塑料（～1940）；④球状石墨铸铁（1948）；⑤高强度氧化锆（1975）。



备忘之页（1）

魔法杖（玻璃纤维强化塑料 GFRP）

20 世纪 60 年代，撑杆跳高纪录连续被突破，其中的重要原因是纤维增强塑料制“撑杆”的出现，当时被称作“魔法杖”［如图 1(a) 所示］。

撑杆跳高的力学是很复杂的。但是如果我们假设这是一种由动能 $\left(\frac{1}{2}Mv_0^2\right)$ 向位能（Mgh）进行的单纯转换，那么每秒 10 m 速度的跳跃可以越过的横杆的高度是 $h=5.1$ m，远小于 S. 布勃卡的纪录（6.14 m）。这恐怕是由于撑杆的适度“挠曲”和“反弹”所造成的人体回转成了决定性因素的缘故［如图 1(b) 所示］。

在玻璃的软化点（约 1100K）以上温度拉拔线材可使强度进一步提高［如图 1(c) 所示］。把这样的纤维按着组织设计的原则排布在塑料之中，就成了所谓的玻璃纤维（GF)-强化（Reinforced)-塑料（P），简称为 GFRP［如图 1(d) 所示］。

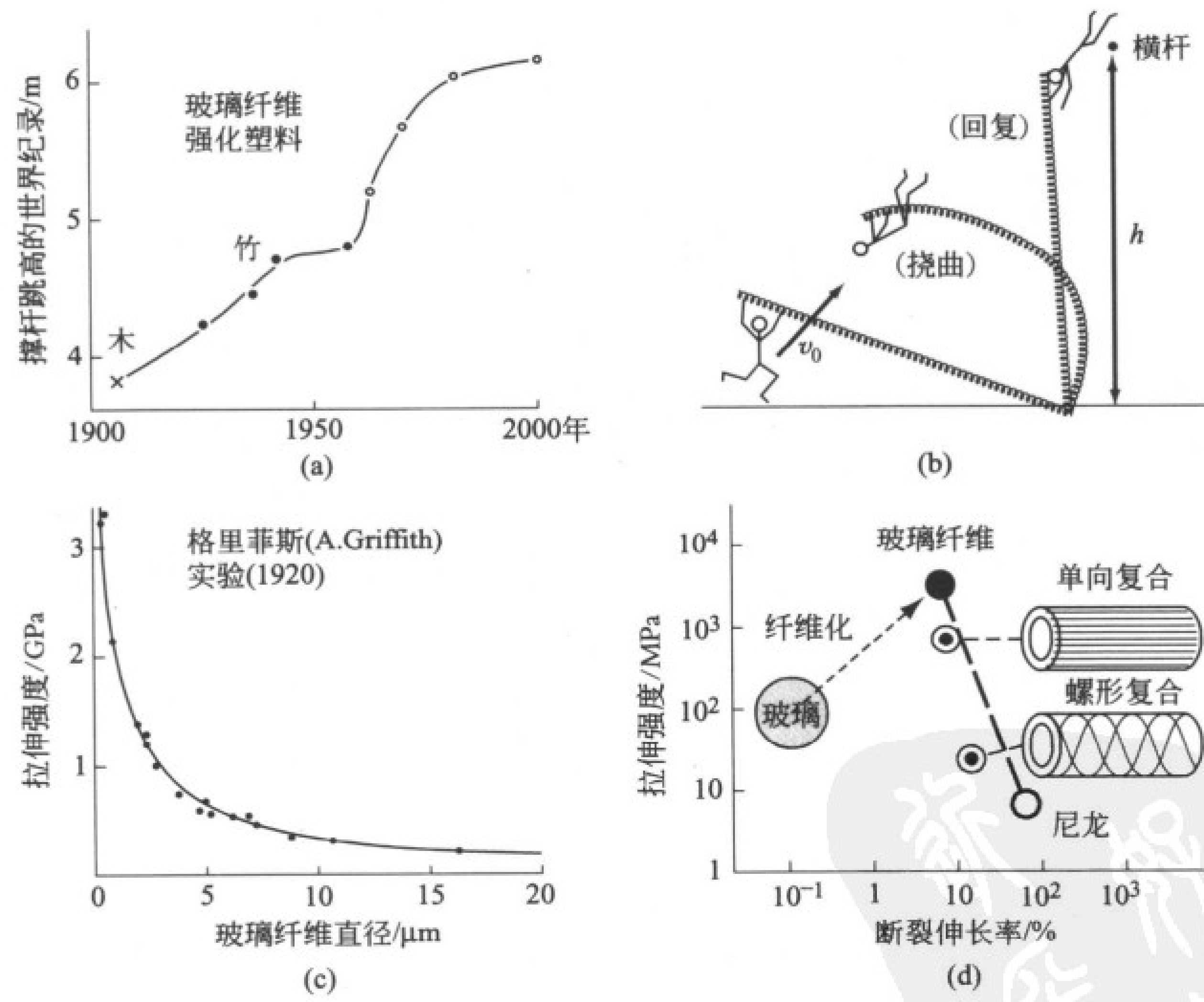


图 1 (a) 撑杆跳高的纪录与撑杆材料的关系；(b) 撑杆跳高的力学；(c) 玻璃纤维的强度；(d) 玻璃纤维/尼龙复合材料的强度

2 纯物质的自由能

一个球放在斜坡上为什么会滚落下来呢？如果使用能量的概念对于这一问题是不难回答的。可是，假如被问到：水被加热时为什么会变成水蒸气呢？为了回答这个问题，除了需要能量这个概念之外，还需要另一个基本概念“熵”的相关知识。这是因为，由数目庞大的 H_2O 分子构成的水和水蒸气的稳定性，不仅仅取决于一个个分子能量的大小，而且还要取决于整个 H_2O 分子集团的稳定性的缘故。在本章中，将学习能量和熵的概念，并进一步学习由这两者构成的另一概念——“自由能”的基本内容。

2.1 与微观组织有关的能量

2.1.1 能量的单位

能量的形式是多种多样的，有热能、化学反应能、电能、核能以及细胞活动能等。这些看起来完全不同的能量却能够相互转换，这是 1843 年焦耳(J. P. Joule）通过实验所确立的，并因此建立了热力学第一定律（能量守恒定律）。

能量的 SI 制单位是 J（焦耳），它与其他 SI 制单位的关系如下

$$\underset{\text{焦耳}}{\overset{\text{能量}}{\mathrm{J}}} = \underset{\text{牛顿}}{\overset{\text{力}}{\mathrm{N}}} \overset{\times}{\cdot} \underset{\text{米}}{\overset{\text{距离}}{\mathrm{m}}} = \overset{\text{质量}}{\mathrm{kg}} \overset{\times}{\cdot} \overset{\text{加速度}}{(\mathrm{m \cdot s^{-2}})} \overset{\times}{\cdot} \overset{\text{距离}}{\mathrm{m}} = \underset{\text{帕}}{\overset{\text{压力}}{\mathrm{Pa}}} \overset{\times}{\cdot} \overset{\text{体积}}{\mathrm{m^3}} = \underset{\text{韦伯}}{\overset{\text{磁通量}}{\mathrm{Wb}}} \overset{\times}{\cdot} \underset{\text{安培}}{\overset{\text{电流}}{\mathrm{A}}}$$

$$= \underset{\text{伏特}}{\overset{\text{电压}}{\mathrm{V}}} \overset{\times}{\cdot} \underset{\text{安培}}{\overset{\text{电流}}{\mathrm{A}}} \overset{\times}{\cdot} \underset{\text{秒}}{\overset{\text{时间}}{\mathrm{s}}} = \underset{\text{库仑}}{\overset{\text{电荷}}{\mathrm{C}}} \overset{\times}{\cdot} \underset{\text{伏特}}{\overset{\text{电压}}{\mathrm{V}}} \tag{2.1}$$

另外，cgs 单位制的尔格是 1 erg（$=1\ \mathrm{dyn \cdot cm}$）$=10^{-7}$ J。化学和营养学中使用的卡（路里）为 1 cal=4.1840 J。工程上用的千克（质量）—米是 1 kg 的物体在重力场中上升 1 m 所需要的能量，1 kgf·m=9.80665 J。在提到一个原子的能量大小时经常使用的单位是电子伏特（eV），这是使 1 个电子[其电荷为 $1.602 \cdot 10^{-19}$ C（库仑）] 的电位升高 1 V（伏特）时所需要的能量，所以在这个能量上乘以阿伏伽德罗常数，便可以换算得到对应于 1 mol 物质的能量。

$$1\ \mathrm{eV/atom} = 1.602 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C \cdot V} \times 6.022 \cdot 10^{23}/\mathrm{mol}$$
$$= 9.648 \times 10^{4}\ \mathrm{J/mol} \quad (2.2)$$

图 2.1 中给出的是各种能量大小的比较。

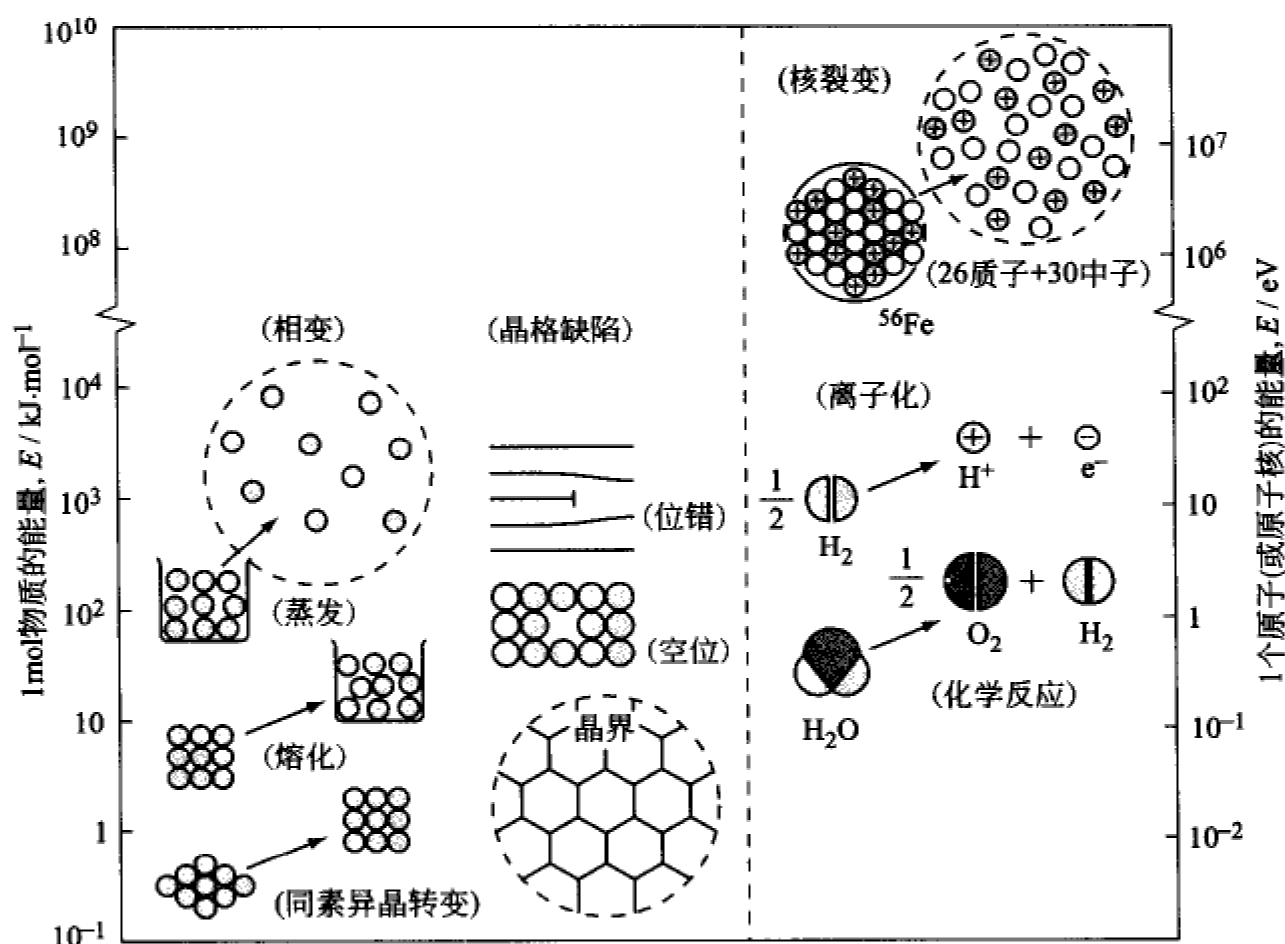


图 2.1 与材料的微观组织有关的能量（位错和晶界的能量已经换算成对应于 1 个原子的能量）与化学能的比较

［例题 2.1］ 将纯铁片进行强烈塑性加工所需要的能量（大约是 $8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$）的大部分（约 95%）以热能的形式消耗掉，其余的 5%左右（约 $400\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$）以晶格缺陷的形式储存在试样中。据推算，存储能量明细的大致比例是：(1) 约 75%为位错增殖能；(2) 约 10%为过剩空位能；(3) 其余的 15%是应变能。如果假设位错能量❶是 $\Delta e_d = 5 \times 10^{-9}\ \mathrm{J \cdot m^{-1}}$；空位的形成能❷是 $\Delta e_v = 1.5\ \mathrm{eV}$，试求算由强塑性加工所产生的位错和空位的密度。

---

❶ 位错单位长度的弹性应变能可以近似地写成 $Eb^2/2(1+\nu)$，式中 E 为杨氏模量，ν 为泊松比，b 为柏氏矢量。对于 bccFe 来说，$E = 200 \times 10^9$ Pa，$\nu \approx 0.28$，$b = 2.5 \times 10^{-10}$ m，所以可估计 $\Delta e_d \approx 5 \times 10^{-9}\ \mathrm{J \cdot m^{-1}}$。将这个数值乘以原子间距离 2.5×10^{-10} m，可以换算出对应于 1 个原子长度上的位错能量（7.7 eV）。图 2.1 中所示的位错能量就是这个数值。

❷ 关于空位的形成能和平衡浓度，请参看［例题 2.9］。

[解] 增殖的位错能的总量为 $\Delta E_d = 400 \times 0.75\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，将这一数值除以纯 Fe 的摩尔体积 $V(=7\times10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}})$，可以换算出单位体积的位错能量。进一步除以单位长度位错线的能量 $\Delta e_d(\approx 5\times10^{-9}\ \mathrm{J \cdot m^{-1}})$，便可以求得位错密度 ρ_d。

$$\rho_d = \frac{\Delta E_d}{V \cdot \Delta e_d} = \frac{300\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{7\times10^{-6}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \cdot 5\times10^{-9}\ \mathrm{J \cdot m^{-1}}} = 9\times10^{15}\ \mathrm{m^{-2}}$$

这个数值接近于金属中位错密度的极限值（$10^{16}\ \mathrm{m^{-2}}$）。

另外，实际空位的总能量是 $\Delta E_v = 40\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$。根据式（2.2），可以求出 1 mol 空位的能量 $\Delta e_v = 1.5\times9.648\times10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}$，所以空位密度 ρ_v 为

$$\rho_v = \frac{\Delta E_v}{\Delta e_v} = \frac{40\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}}{1.5\times9.648\times10^4\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}}} = 3\times10^{-4}$$

这一数值大约是温度稍低于熔点时的平衡空位浓度（$\approx10^{-4}$）的 3 倍左右。

2.1.2 原子·分子的能量和宏观能量[1,2]

(1) 气体分子的内能

构成物质的原子或者分子的“动能”与原子间结合能等“位能”的总和被称作内能。瑞士的物理学家伯努利（D. Bernoulli）早在 1738 年就建立了气体的压力与气体分子内能的联系，为大约 100 年后麦克斯韦等提出的“气体分子运动理论”开拓了道路。

[例题 2.2] 试将单原子气体的内能处理成式(2.3) 所表达的形式（伯努利方程）❶。

$$U^{气体} = \frac{3}{2}PV = \frac{3}{2}RT \quad [伯努利方程] \tag{2.3}$$

---

❶ 式（2.3）适合于单原子气体（如 He、Ar 等惰性气体和 Fe、Cu 等金属蒸气）的情况，而对于两个以上的原子结合而成的多原子分子气体（如 H_2、H_2O 等）而言，需要加上分子内的原子振动和转动的能量，一般来说，可以表示成如下形式

$$U^{气体} = \left(\frac{f}{2}\right)PV = \left(\frac{f}{2}\right)RT \tag{2.3'}$$

这里，f 为分子内运动的自由度，对于 H_2 等双原子分子 $f\approx5$，而对于 H_2O 等三原子分子，$f\approx6\sim13$。

［解］ 将单原子气体设想成为由无规则飞行的质量为 m 的点状粒子构成的集团，1 mol 该集团的内能是这些粒子动能的总和，可用式（2.4）近似描述。

$$U^{气体}=\frac{1}{2}m\overline{v}^2\cdot N_0 \tag{2.4}$$

这里 $\overline{v}^2$ 是粒子速度平方的平均值；N_0 是阿伏伽德罗常数。

如图 2.2(a) 所示，在高度为 h，截面面积为 A，体积为 $V(=Ah)$ 的活塞下封闭着 N_0 个粒子。让我们注意其中的一个粒子（黑点），其在 X-Y-Z 3 个方向上的分速度为 v_X、v_Y、$v_Z(\mathrm{m\cdot s^{-1}})$。一个粒子在单位时间里撞击活塞顶面的次数为 $v_Z/2h$。粒子撞击一次的动量变化为 $2mv_Z$。单位时间里动量的变化为 $2mv_Z\cdot v_Z/2h=mv_Z^2/h(\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-2}})$。

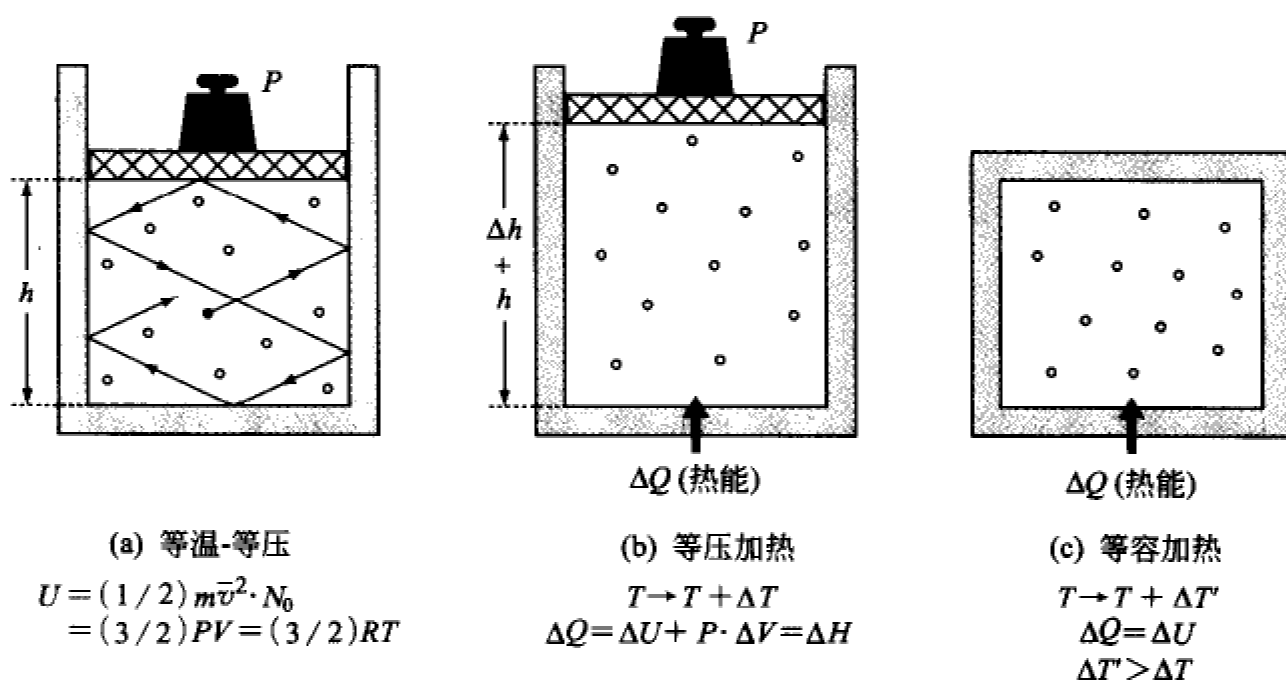


图 2.2 (a) 单原子理想气体的内能；(b) 等压加热和 (c) 等容加热时能量和温度的变化

根据质点动力学可知，因为力（N）等于单位时间动量的变化（$\mathrm{kg\cdot m\cdot s^{-2}}$），所以 N_0 个分子的撞击所产生的压力 P（作用在单位面积上的力）可用式（2.5）表示。

$$P=m\cdot\sum_{1}^{N_0}\frac{v_Z^2}{Ah}=m\frac{N_0}{3}\frac{\overline{v}^2}{V}\quad(\mathrm{N\cdot m^{-2}=Pa}) \tag{2.5}$$

这里，根据速度的等向性原理，$\sum_{1}^{N_0}v_Z^2=\sum_{1}^{N_0}v_X^2=\sum_{1}^{N_0}v_Y^2=\frac{N_0}{3}\overline{v}^2$，由前述的式（2.4）和式（2.5）可以得到 $P=(2/3)\ U^{气体}/V$ 的关系式，进一步

考虑到理想气体的状态方程式 $PV=RT$，便可以求出问题中的伯努利方程式。

另外，$m\cdot N_0(=M)$ 相当于摩尔质量，所以由式（2.3）和式（2.4）可以得到关系式（2.6）。

$$\bar{v}^2=2\frac{U^{\text{气体}}}{M}=3\frac{RT}{M} \tag{2.6}$$

由式（2.6）可以知道，理想气体分子平均速度的平方正比于绝对温度 T。

（2）气体分子的焓

内能 U 加上 PV 成为另一个能量函数 H，被称作焓[1]。

$$H=U+PV \tag{2.7}$$

为了理解这个能量函数的意义，我们来考察下面的关于理想气体的一个例题。

[例题 2.3] 把理想气体在下面两种条件：（1）等压（$\Delta P=0$）；（2）等容（$\Delta V=0$）状态下加热的时候，试探讨能量的收支并对比温度的升高值。

[解] 在等压条件加热时，不仅气体分子的内能由 U 增加到 $U+\Delta U$，而且气体的体积由 V 膨胀到 $V+\Delta V$，能量的收支可用式（2.8）来表示。

$$\begin{array}{lccccccc} & [\text{从外界获得热量}] & & [\text{内能变化}] & & [\text{对外界做功}] & & [\text{焓的变化}] \\ \text{等压} & \Delta Q & = & \Delta U & + & P\cdot\Delta V & = & \Delta H \end{array} \tag{2.8}$$

因此，在等压条件下，能量守恒定律的成立表现在焓上［如图 2.2(b) 所示］。另一方面，在体积不变的情况下加热时，对外界做功的数量 $P\cdot\Delta V=0$，加热时的能量如式（2.9）所示全部变成了内能。

[1] 式（2.7）中的 PV 项在微观组织的热力学中常常扮演主角。例如，平均晶粒半径为 $\bar{R}$ 的多晶体与单晶体相比具有过剩焓，这个过剩焓 ΔH 是由晶粒间界的张力 σ 所造成的内压 ΔP 引起的。$\Delta H=2\sigma V/\bar{R}$［如图 2.3(a) 所示］。另外，在液相中出现的结晶核心（半径为 $\bar{r}$），晶体尖端（曲率半径为 $\bar{r}$）等也由于界面张力 σ 的作用而具有过剩焓 ΔH（$=2\sigma V/\bar{r}$）［如图 2.3(b) 所示］。(a) 引起的结果是晶粒尺寸的长大；而 (b) 引起的结果是出现过冷。详细内容请参见 5.2 节的吉布斯-汤姆孙效应部分和 8.1 节的形核部分。

$$\text{定容} \qquad \underset{[\text{从外界获得热量}]}{\Delta Q} \quad = \quad \underset{[\text{内能变化}]}{\Delta U} \tag{2.9}$$

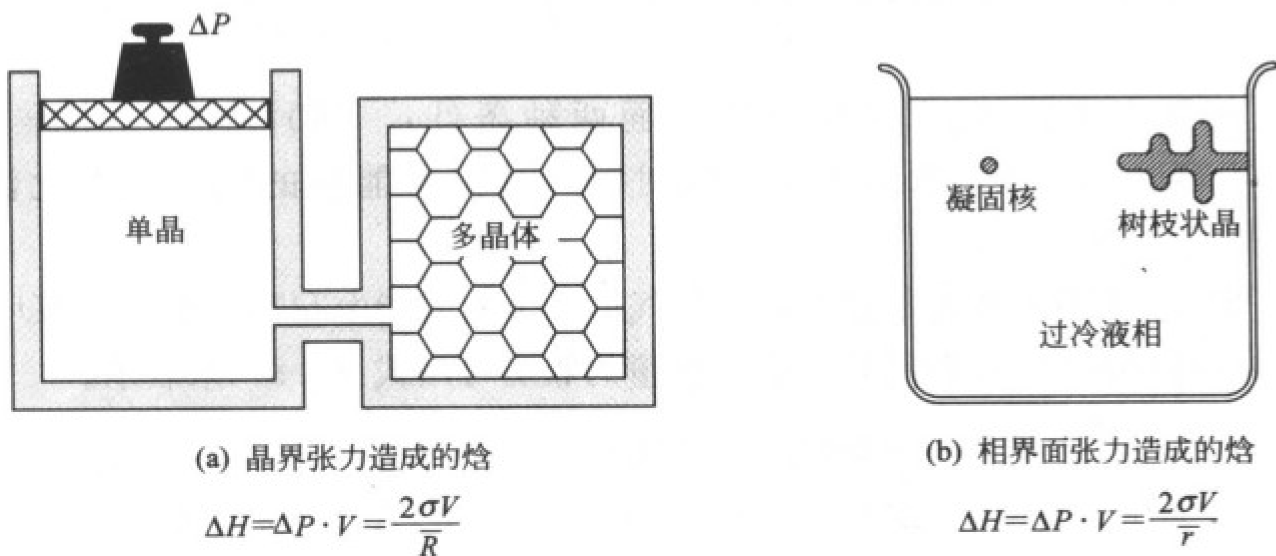
因此，在等容条件下，能量守恒定律的成立表现在内能上［如图 2.2 (c) 所示］。

将式 (2.8) 和式 (2.9) 应用于描述单原子理想气体的伯努利方程［式 (2.3)］，由加热所引起的温度升高 ΔT 可以由式 (2.8′) 和式 (2.9′) 求出。

$$\text{定压} \qquad \Delta Q = \Delta H = \frac{5}{2} R \cdot \Delta T \tag{2.8′}$$

$$\text{定容} \qquad \Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2} R \cdot \Delta T' \tag{2.9′}$$

由此可知，$\Delta T' = (5/3)\Delta T$，定容加热引起的温升更高。



(a) 晶界张力造成的焓 $\Delta H = \Delta P \cdot V = \dfrac{2\sigma V}{R}$

(b) 相界面张力造成的焓 $\Delta H = \Delta P \cdot V = \dfrac{2\sigma V}{r}$

图 2.3 微观组织所特有的晶界张力或相界面张力造成的焓

2.1.3 热容与相变焓[3]

(1) 定容热容与定压热容

使物质的温度上升 1 K 所需要的热量（对应于 1 mol）叫做热容。相类似地，在物理学中有一个叫做比热容（对应于单位质量）或摩尔热容（对应于 1 mol）的概念。热容有如下的两种。

$$\text{定容热容} \qquad C_V = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.10}$$

$$\text{定压热容} \qquad C_P=\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{2.11}$$

将这些公式进行积分，可以由 C_V 和 C_P 反推出 U 和 H 的公式。

$$\text{内能} \qquad U=U_0+\int_0^T C_V\,\mathrm{d}T \tag{2.12}$$

$$\text{焓} \qquad H=H_0+\int_0^T C_P\,\mathrm{d}T \tag{2.13}$$

这里，U_0 和 H_0 分别是 $T=0$ K 时的相应的数值。

各种物质定压热容 C_P 的数值历经多年的精密测定，已经积累了一个庞大的数据集合，所以可以根据式（2.13）求出各温度的 H 的数值。另一方面，对于晶体热振动能的理论解析，则如 2.3 节所述，需要在原子间距保持一定的条件下才能进行，所以得到的热容理论值是 C_V。C_V 与 C_P 之间可以通过下面的公式（2.14）互相换算[1]。

$$C_P-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\alpha^2 V}{\beta}\right)T \tag{2.14}$$

这里，$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$，即体积膨胀系数，$\beta=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$，即等温压缩系数。

---

[1] 式（2.14）可以按如下方式导出，首先，从式（2.11）可得

$$C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{2.15}$$

另外，考虑到 U 与 V、T 之间的函数关系

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\cdot\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P+C_V \tag{2.16}$$

整理以上各式可求得式（2.14）的前半部分。

下面，将后面会提到的熵 S 与内能 U 的关系式、$\Delta U=T\Delta T-P\Delta V$ 以及麦克斯韦关系式$(\partial S/\partial V)_T=(\partial P/\partial T)_V$等加以应用，可得式（2.17）。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{2.17}$$

由于体积一定（$\Delta V=0$）时，$(\partial S/\partial V)_P\mathrm{d}T+(\partial V/\partial P)_T\mathrm{d}P=0$，可得式（2.18）

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\bigg/\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=\frac{\alpha}{\beta} \tag{2.18}$$

把式（2.17）和式（2.18）加以整理，就可以得到式（2.14）的后半部分。

［例题 2.4］ 试证明理想气体的 C_V 与 C_P 之间，有式（2.19）关系成立。

$$C_P = C_V + R \quad \text{[梅耶 (J. R. Mayer) 关系，1842 年]} \tag{2.19}$$

［解］ 根据状态方程 $PV=RT$，理想气体的体积膨胀系数 α 和等温压缩系数 β 可写成如下形式。

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}, \qquad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{P}$$

将这些公式代入式（2.14），可以得到问题要求出的梅耶关系如下。

$$C_P - C_V = \left(\frac{\alpha^2 V}{\beta}\right) T = \frac{PV}{T} = R$$

另外，如前面式（2.3′）所示，理想气体的定容热容为 $C_V = (f/2)\ R$，所以 C_P 与 C_V 之间的差值（R）是个很大的数值。但是，在固态的情况下如后面的 2.3 节所述，$C_V \approx 3R$，而与此相比，由于 $\alpha^2 V/\beta \approx 10^{-3}$ J·K^{-2}·mol^{-1}，所以 C_P 与 C_V 之间的差值在熔点附近也只不过是 10%左右。

（2）相变焓

将物质加热、冷却时，会导致熔化、凝固、蒸发或凝结等相变，可测得特定的热量吸收或释放。很早以来，人们就把这部分热量称作“潜热”。但是，如下面所示，潜热是伴随着相变所发生的焓的变化，所以近年来，人们逐渐的更愿意称其为熔化焓、蒸发焓等，并总称其为相变焓。

［例题 2.5］ H_2O 的气化焓 $\Delta H_b = 40.7$ kJ·mol^{-1}，熔化焓 $\Delta H_m = 6.0$ kJ·mol^{-1}。试讨论这些能量的构成明细。

［解］ 首先，伴随由水到水蒸气的相变焓可以分解为①将 H_2O 分子相互之间的结合分开，成为水蒸气分子所需要的能量 ΔU_b；②体积膨胀所需要的能量 $P\Delta V$。其中的第②部分，因为有 $\Delta V_{(\text{水}\to\text{水蒸气})} \approx V_{\text{水蒸气}}$，所以可由下式来估计

$$P\cdot\Delta V \approx P\cdot V_{\text{水蒸气}} \approx R\cdot T_b \approx 3.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因此，气化焓 ΔH_b 的绝大部分（约 90%）是消耗在将水分子间的结合分开的内能变化 ΔU_b 上。

$$\begin{aligned}&\Delta H_b(\text{水}\to\text{水蒸气，}40.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\\&=\Delta U_b(37.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) + P\cdot\Delta V(3.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

下面看一下由冰到水的相变，此时体积的变化 $\Delta V_{(\text{冰}\to\text{水})} < 0$，不过，

$P\cdot\Delta V=-0.17\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，这个数值是非常小的，所以，熔化焓 ΔH_m 与内能的变化 ΔU_m 几乎是相等的。

$$\Delta H_\mathrm{m}(\text{冰}\rightarrow\text{水}, 6.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})\approx\Delta U_\mathrm{m}$$

另外，众所周知，水的热容 C_P（水）$=1\ \mathrm{cal\cdot K^{-1}\cdot g^{-1}}=75.3\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$。这个数值如图 2.4 所示，是冰的热容的 2 倍左右，这明显地比通常液体的热容数值（一般约为固体的 0.9～1.2 倍）要大得多。这个异常巨大数值的原因被认为是产生于水分子之间的氢键结合。

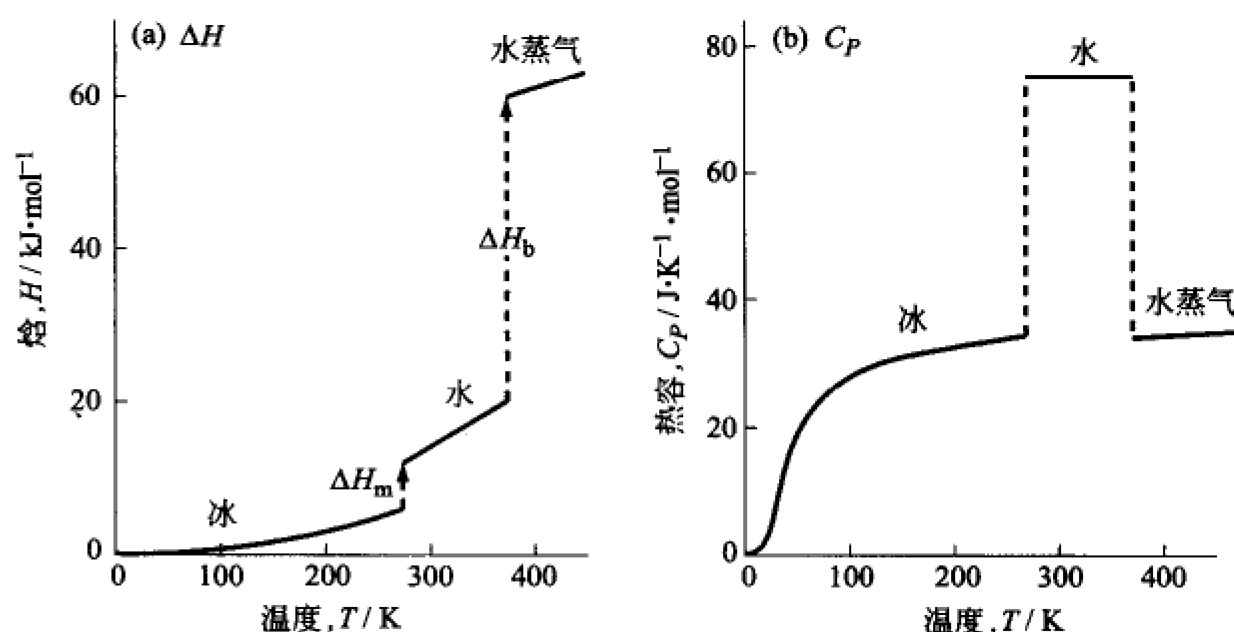


图 2.4 常压下 H_2O 的焓（a）和定压热容（b）

（可知水的热容异常巨大，水银的热容也只不过是 $27.7\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$）

一般情况下，金属的熔化焓和气化焓与熔点和沸点大体上成比例关系，并分别有各自的经验定律如下。

熔化焓 $\Delta H_\mathrm{m}\approx RT_\mathrm{m}$［理查德(R. E. Richards)定律，1897 年］ (2.20)

气化焓 $\Delta H_\mathrm{b}\approx 92T_\mathrm{b}$［特鲁顿(F. T. Trouton)定律，1884 年］ (2.21)

这里，理查德定律中的 R 是气体常数（$8.314\ \mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$）。

根据 2.2 节的式（2.22），焓的变化 ΔH 与温度 T 的比值相当于熵的变化 ΔS。上面的式（2.20）和式（2.21）可以表示成下面的形式。

$$\text{熔化熵}\qquad \Delta S_\mathrm{m}=\frac{\Delta H_\mathrm{m}}{T_\mathrm{m}}\approx R$$

$$\text{气化熵}\qquad \Delta S_\mathrm{b}=\frac{\Delta H_\mathrm{b}}{T_\mathrm{b}}\approx 92$$

如图 2.5 所示，理查德定律与金属相变焓符合得很好，但是半导体、类金属（Si 或 Bi 等）和化合物（如 NaCl 等）的 ΔS_m 值要比 R 大得多。另外，因为熵是有关“混乱度”的参数，所以，与结构简单的金属晶体的熔化相比，金刚石结构的 Si 或 B1 型结构化合物 NaCl 等熔化时，熵变应该更大。

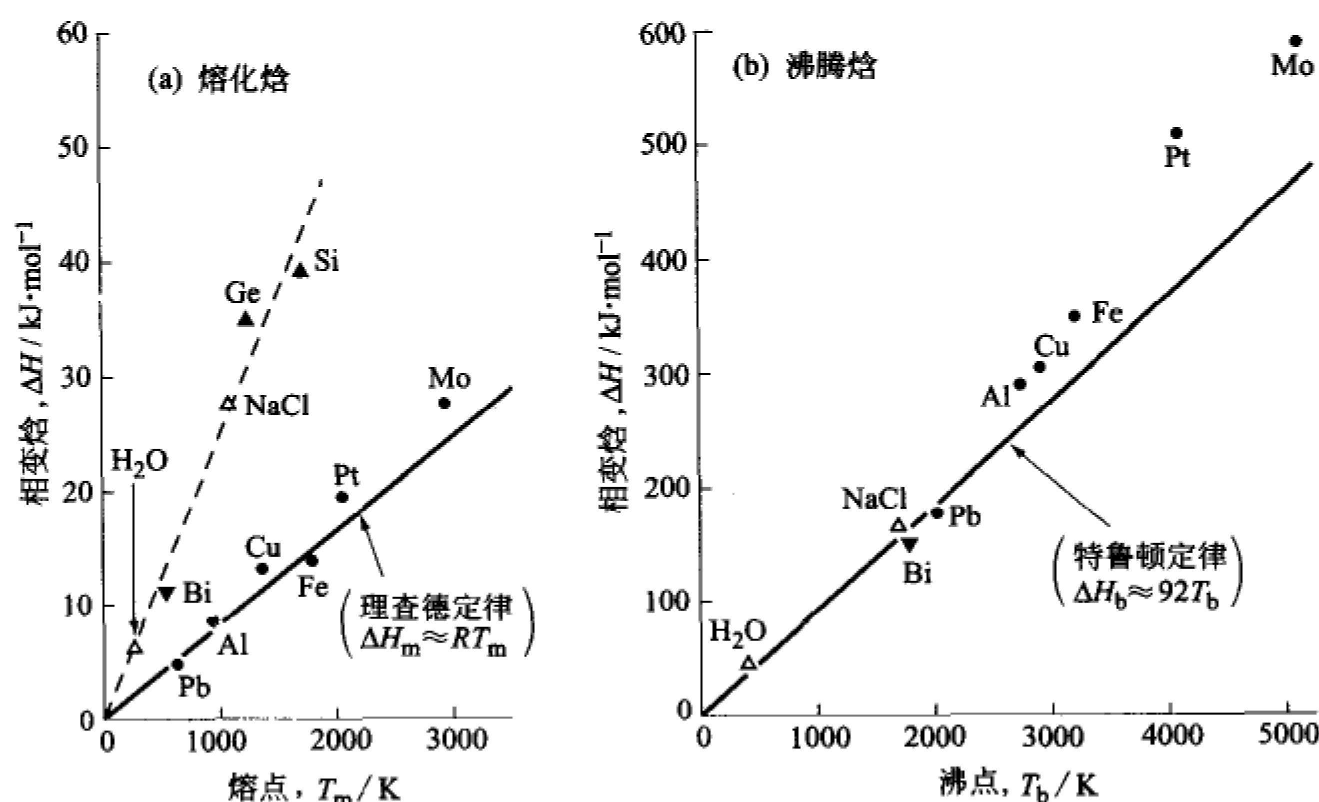


图 2.5　理查德定律和特鲁顿定律

另一方面，如图 2.5(b) 所示，特鲁顿定律不仅与金属的相变焓符合得很好，而且与 H_2O 和 NaCl 等化合物也符合得很好。关于这一点，一个可接受的推测是由于液态是没有规则结构的，因而，各种液体变成气体时混乱度的变化大致上是等同的。

2.2　熵和自由能[1,2]

如本章开头所述，球的滚落现象可以从“能量角度”加以说明，但是，要理解“相变是因何发生的?”就必须要学习“熵”的概念。

“熵 S”一词来自希腊语，其基本语义为“变化”。由克劳修斯所给出的定义如下。

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad \text{［克劳修斯(R. J. E. Clausius)公式，1865 年］} \tag{2.22}$$

这里要注意 ΔQ，它是准静态过程吸收的热量。

2.2.1 热平衡时的稳定条件

热力学第二定律一般被称作“熵增大定律”或“熵最大原理”。但是，由于这个定律是一个对于绝热孤立体系的定律，研究置于浴炉中的试样时，必须认为是试样和浴炉合起来的“整体的熵增大”才行（如图 2.6 所示）。基本的不等式如下。

$$\Delta S_{全体}=\Delta S_{试样}+\Delta S_{浴炉}\geqslant 0 \quad [熵增大定律] \tag{2.23}$$

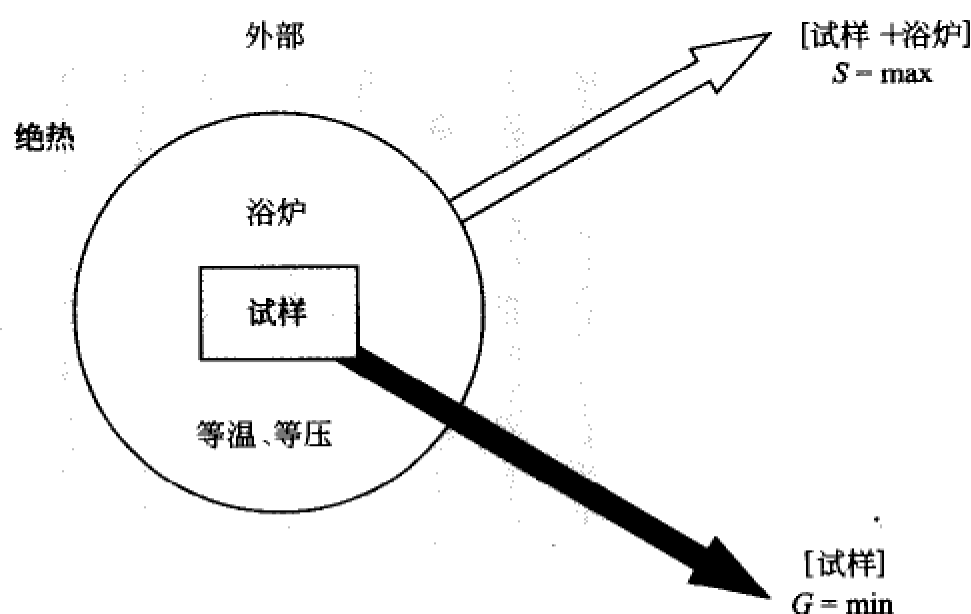


图 2.6 等温、等压下物质的稳定条件

通常，由于浴炉的容量远远大于试样，所以如果浴炉从试样吸收了很少的一点热量 ΔQ，是不会引起温度 T、压力 P 的变化的，因此，根据式 (2.22) 的定义

$$\Delta S_{浴炉}=\frac{\Delta Q(试样\rightarrow浴炉)}{T} \tag{2.24}$$

另一方面，试样不仅损失了热量 ΔQ，而且损失了做功的能量 $P\cdot\Delta V$，所以有式 (2.25) 成立。

$$\Delta U_{试样}=-\Delta Q(试样\rightarrow浴炉)-P\cdot\Delta V_{试样} \tag{2.25}$$

将焓 $H(=U+PV)$ 用于式 (2.25) 后，可改写成如下形式。

$$\Delta Q(试样\rightarrow浴炉)=-\Delta H_{试样} \quad （等温、等压） \tag{2.26}$$

整理式 (2.23)、式 (2.24) 和式 (2.26) 可得式 (2.27)。

$$\Delta S_{全体}=\Delta S_{试样}-\frac{\Delta H_{试样}}{T}$$

$$=-\frac{\Delta H_{试样}-T\cdot\Delta S_{试样}}{T}\geqslant 0 \quad [等温、等压] \tag{2.27}$$

这里，将导入一个新的函数，即用式（2.28）定义的吉布斯自由能 G。

$$G=H-TS \tag{2.28}$$

在等温等压下 $\Delta G=\Delta H-T\cdot\Delta S$，所以式（2.27）便成为下面形式。

$$\Delta G_{试样}\leqslant 0 \quad [等温、等压] \tag{2.29}$$

因此，等温、等压下物质是向着吉布斯自由能下降的方向变化，换言之，式（2.30）是处于热平衡稳定状态的条件[1]。

$$G_{试样}=\min \qquad [等温、等压] \tag{2.30}$$

[例题 2.6] 试求吉布斯自由能 G 与定压热容 C_P 之间的关系式，并解释以 G 为纵轴，以 T 为横轴时，G 曲线随温度下降，但曲线向上凸的原因。

[解] 前面提到的式(2.13)曾给出等压下焓 H 与热容 C_P 的关系式，即

$$H=H_0+\int_0^T C_P\,\mathrm{d}T$$

这里，H_0 是 $T=0$ 时的 H 值。另外，因升温而引起的熵的变化如下，据此可得到熵的表达式。

$$\Delta S_{试样}=\frac{\Delta Q(浴炉\to试样)}{T}=\frac{C_P\cdot\Delta T}{T}$$

$$S=S_0+\int_0^T\frac{C_P}{T}\mathrm{d}T \tag{2.31}$$

不过，根据热力学第三定律，$T=0\,\mathrm{K}$ 时的熵 $S_0=0$，所以 G 与 C_P 的关系式如式（2.32）所示。

$$G=H-TS=H_0+\int_0^T C_P\,\mathrm{d}T-T\int_0^T\frac{C_P}{T}\mathrm{d}T \tag{2.32}$$

把式（2.32）对温度 T 求微分，可得到下面两个关系式。

---

[1] 等温、等容时的稳定条件是亥姆霍兹自由能为极小值，即 $F(=U-TS)=\min$。

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -\int_0^T \frac{C_P}{T}\mathrm{d}T = -S \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P &= -\frac{C_P}{T}\end{aligned}\right\} \tag{2.33}$$

由于熵 S 和热容 C_P 都恒为正值，所以有 $(\partial G/\partial T)_P < 0$，而且 $(\partial^2 G/\partial T^2)_P < 0$。这样一来，$G$ 和 T 的关系曲线便如图 2.7 所示，自左至右是向下的，而且是向上凸的。

以上，表示物质稳定性的热力学参数已经全部出现了，现在来考察“相变为什么会发生?”这个问题。

如果将固体、液体和气体做个比较，则原子间的结合越强，密度越大，则焓值越小，所以其顺序是 $H^{固体} < H^{液体} < H^{气体}$。另外，密度越小则熵的数值越大，所以 $S^{固体} < S^{液体} < S^{气体}$。综上分析，在 T 值小的低温区域，吉布斯自由能 G（$=H-TS$）中的 H 项起主要作用，在 T 值大的高温区域，TS 项起主要作用。所以，在低温和高温下 G 值的顺序是相反的。

低温　$G^{固体} < G^{液体} < G^{气体}$

高温　$G^{固体} > G^{液体} > G^{气体}$

其结果是，随着温度的提高，将发生“密排的”固体变成“疏排的”液

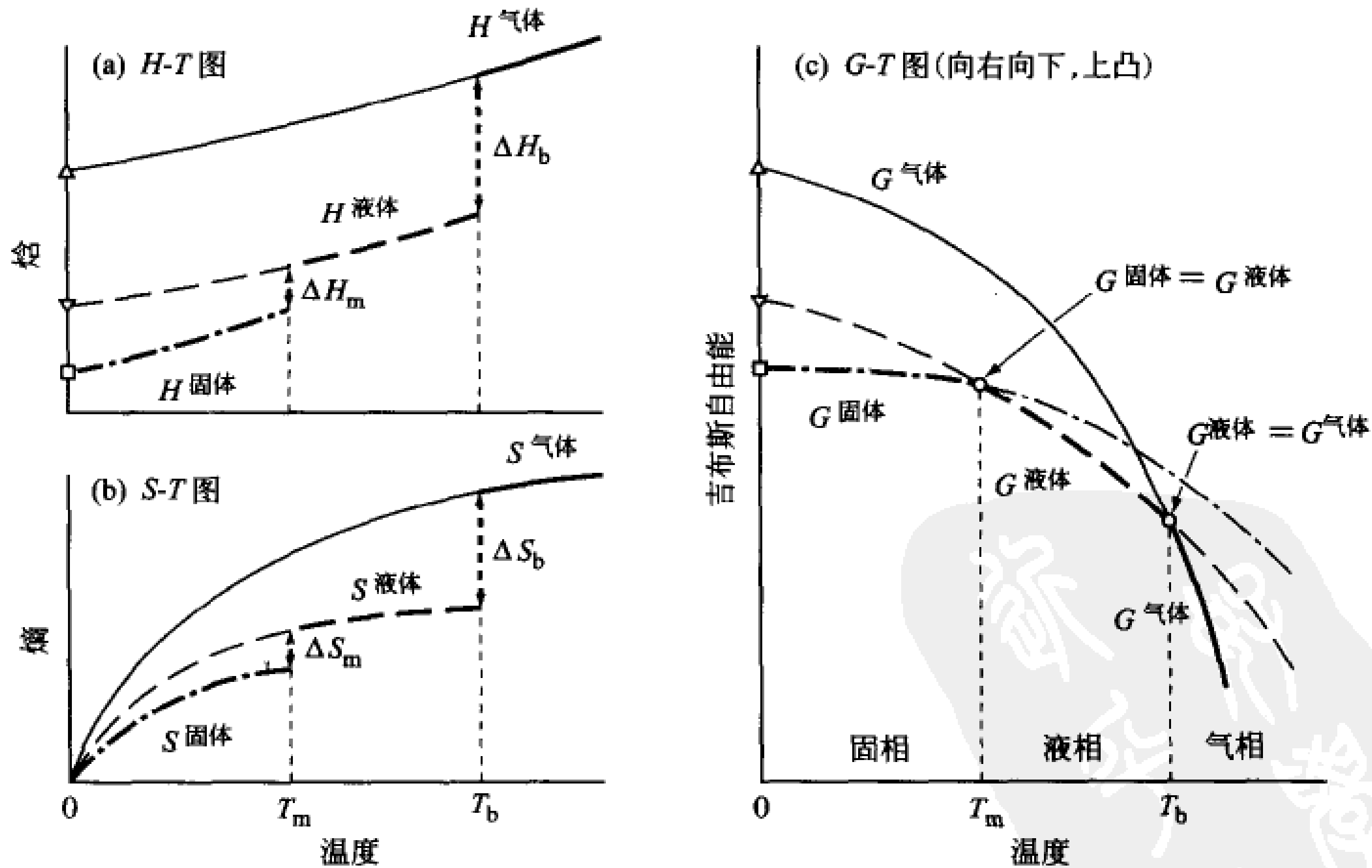


图 2.7　纯物质的（a）焓、（b）熵、（c）自由能
（图中的粗线为稳定相，细线为亚稳相）

体，并进一步再变成“更疏的”气体的相变（见图 2.7 所示）。

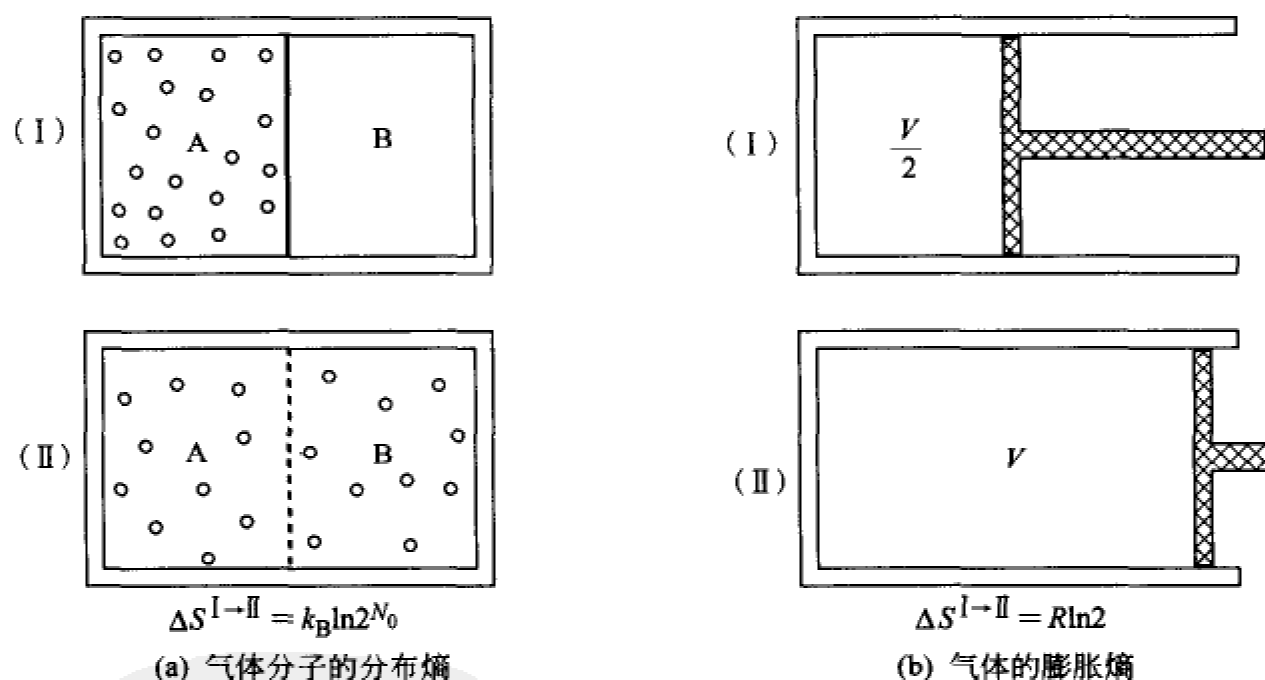
2.2.2 波尔兹曼关系式

熵究竟是什么？这是一个至今仍争论未休的难题，对此，波尔兹曼曾提出一个下列简洁的关系式。

$$S=k_B\ln W \quad \text{[波尔兹曼(L. Boltzmann)方程式，1877 年]} \tag{2.34}$$

这里，k_B 是波尔兹曼常数，W 是构成系统的原子集合体的排布微观组态数。为了理解式（2.34）的意义，来分析下面的例题。

［例题 2.7］ 把体积为 V 的容器隔成 2 等分，只在其中 A 的一侧，放入 N_0 个气体分子的称作（Ⅰ）状态。将隔板去掉后，A 侧和 B 侧均等地进入气体分子的是（Ⅱ）状态。试根据式（2.34）的波尔兹曼方程式求（Ⅰ）、（Ⅱ）两种状态的熵的差别。另外，再将（Ⅰ）→（Ⅱ）的变化看作是1 mol 理想气体的膨胀，根据克劳修斯的式（2.22）求出熵的变化，并将两者加以比较（见图 2.8 所示）。



(a) 气体分子的分布熵　(b) 气体的膨胀熵

图 2.8 波尔兹曼方程与经典热力学所求熵的对比

［解］ 由于在去掉隔板的（Ⅱ）状态下，每一个分子都有或存在于 A 或存在于 B 的两种可能性，所以若将（Ⅰ）状态的分子微观组态数作为 $W_Ⅰ$，而（Ⅱ）状态的作为$W_Ⅱ$，则有

$$W_Ⅱ=W_Ⅰ\times 2^{N_0}$$

根据式（2.34），（Ⅱ）状态的熵为

$$S_{\mathrm{II}}=k_{\mathrm{B}}\ln W_{\mathrm{II}}=k_{\mathrm{B}}\ln W_{\mathrm{I}}+k_{\mathrm{B}}\ln 2^{N_0}=S_{\mathrm{I}}+k_{\mathrm{B}}\ln 2^{N_0}$$

因此，（Ⅰ）、（Ⅱ）两种状态的熵的差别为

$$\Delta S(\mathrm{I}\rightarrow\mathrm{II})=k_{\mathrm{B}}\ln 2^{N_0}=N_0 k_{\mathrm{B}}\ln 2 \tag{2.35}$$

另一方面，根据理想气体膨胀所引起的熵的变化的式（2.22），

$$\Delta S(\mathrm{I}\rightarrow\mathrm{II})=\frac{\Delta Q(\mathrm{I}\rightarrow\mathrm{II})}{T}=\frac{\int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}P\mathrm{d}V}{T}=\int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}}\frac{R}{V}\mathrm{d}V$$

$$=R\ln\left(\frac{V}{V/2}\right)=R\ln 2 \tag{2.36}$$

由于 N_0（阿伏伽德罗常数）$\times k_{\mathrm{B}}$（波尔兹曼常数）$=R$（气体常数），所以由波尔兹曼方程求得的熵变化，与根据克劳修斯公式求得的数值完全一致。

如图 2.9 所示，使熵增大的现象可以是各种各样的，诸如由密排变成疏排，由有序状态变成无序状态等现象。从这个意义上说，熵可以称作是“混乱度的参数”。

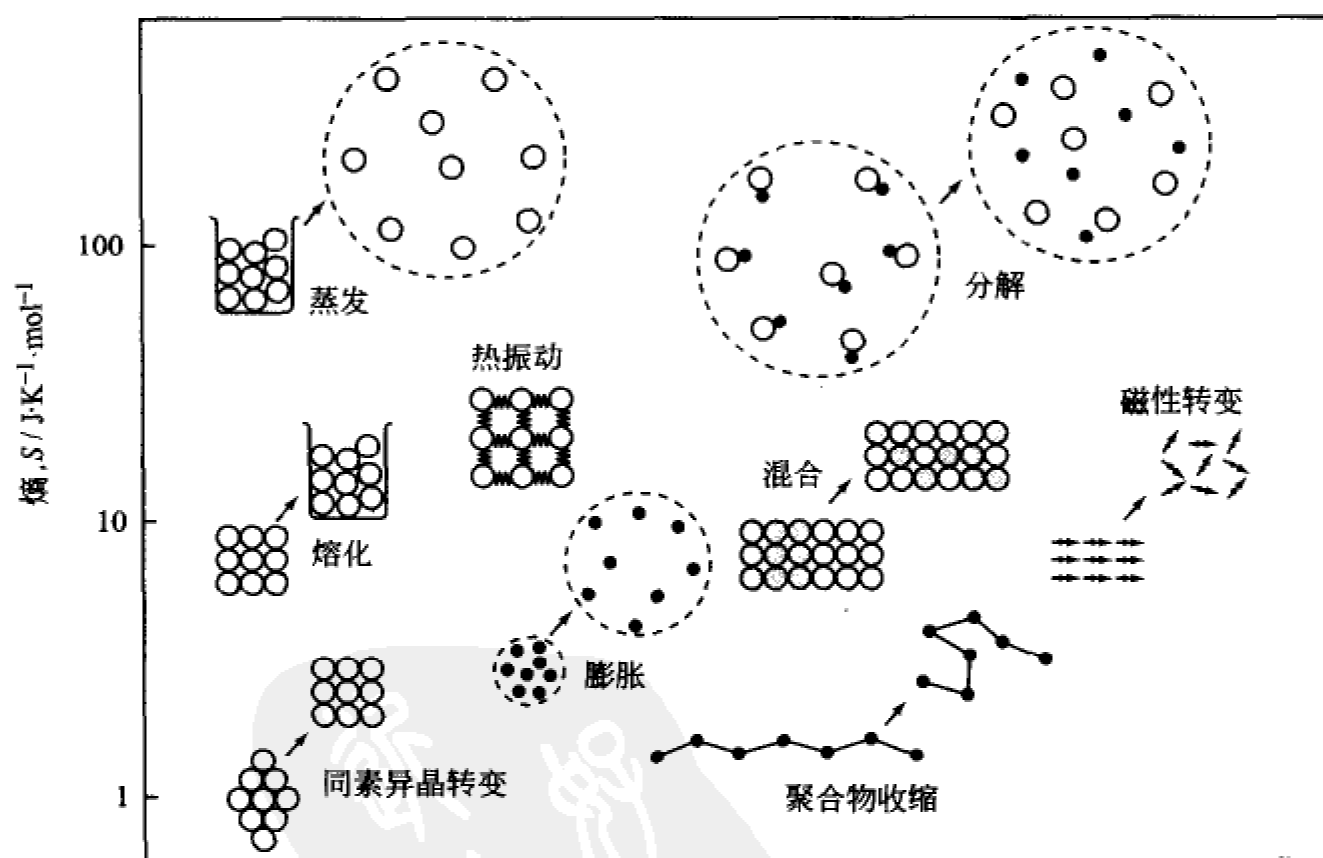


图 2.9 使熵增大的诸因素

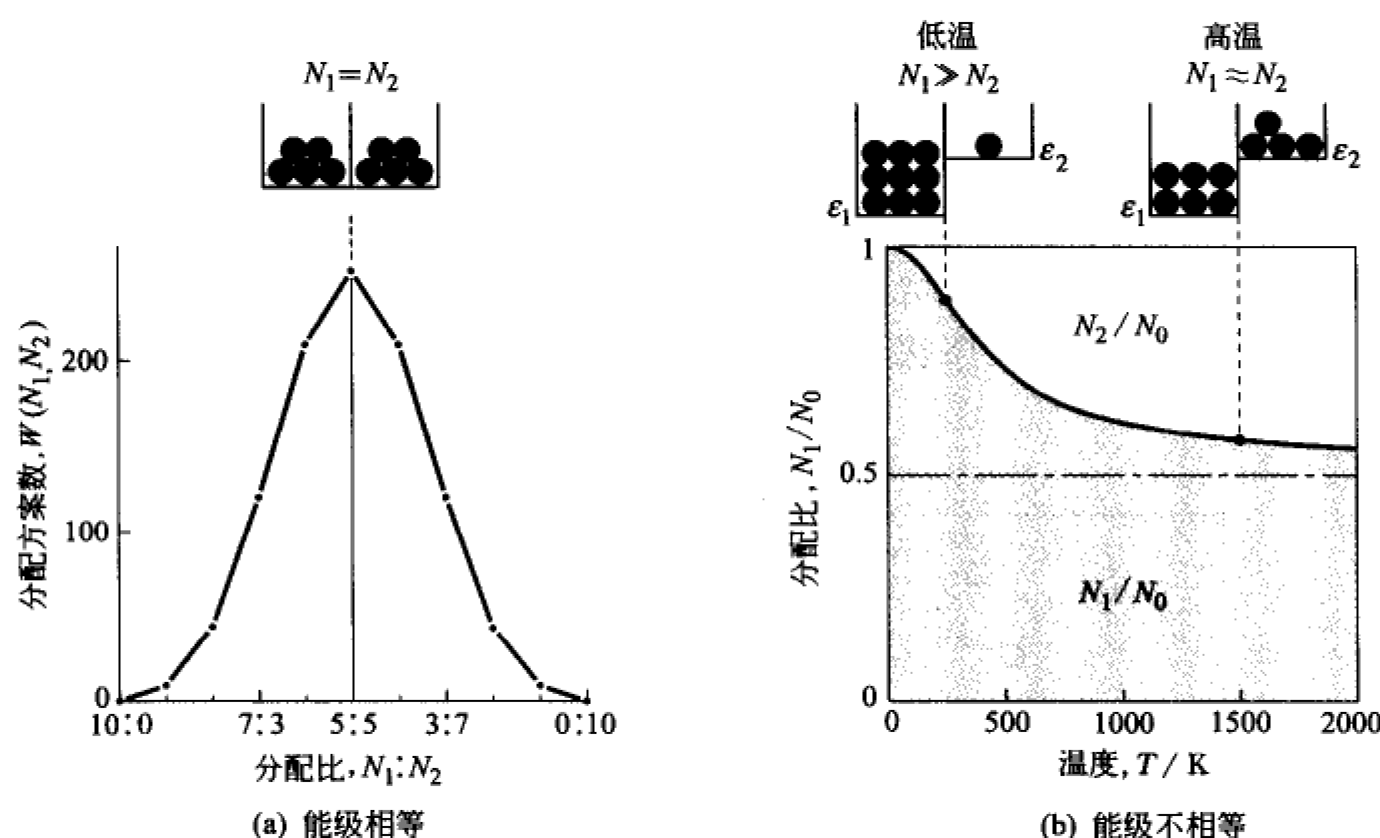
2.2.3 麦克斯韦-波尔兹曼分布定律（M-B 统计）

在 2 个箱中共装入 N_0 个球，各装入 N_1 和 $N_2(=N_0-N_1)$ 个的分配

方案数，可按式（2.37）计算。

$$W(N_1,N_2)=\frac{N_0!}{N_1!(N_0-N_1)!} \tag{2.37}$$

图 2.10(a) 所示是 $N_0=10$ 时的分配方案数。比如按各自为 7 个和 3 个的分配方案数为 $W(7,3)=10!/(7!\cdot 3!)=120$。分配方案数最大的当然是各自为 5 时，这时 $W(5,5)=10!/(5!\cdot 5!)=252$。这样一来，随意地分配 10 个球时，发生（5,5）的概率相当于（7,3）的概率的 2 倍左右。



(a) 能级相等　　(b) 能级不相等

图 2.10　向 2 个能级的分配

(a) 能级相等时的均等分配；(b) 能级不同时低温下倾向于分配在低能级，高温下近乎均等分配

由于球的数目增加，均等分配的概率将急剧增高，而原子或分子都是数量极其庞大的集合体（$N_0\approx 10^{24}$），所以，原则上只能发生均等分配。

但是，当同时存在若干个不同的能级时，情况就完全改变了。

［**例题 2.8**］　将 N_0 个原子分配给 ε_1 和 ε_2 两个能级上时，试求最稳定的分配方案。

［**解**］　原子集合体的稳定状态就是包括能量（即焓）和分配方案数（即熵）在内的吉布斯自由能最低的状态。

首先，焓为

$$H=\varepsilon_1 N_1+\varepsilon_2(N_0-N_1) \tag{2.38}$$

另一方面，熵可根据式（2.34）和式（2.37）写成式（2.39）。

$$S=k_B\ln\frac{N_0!}{N_1!(N_0-N_1)!}$$
$$\approx k_B[N_0\ln N_0-N_1\ln N_1-(N_0-N_1)\ln(N_0-N_1)] \qquad (2.39)$$

这里，应用了斯特令（Stirling）近似式：$\ln N!\approx N\ln N-N$。

自由能 $G(=H-TS)$ 最低的条件为

$$0=\frac{\partial G}{\partial N_1}=[\varepsilon_1+k_BT\ln N_1]-[\varepsilon_2+k_BT\ln(N_0-N_1)]$$

整理该式，可以求出处于能级 ε_1 和 ε_2 上的稳定分配率如式（2.40）。

$$\frac{N_1}{N_0}=\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}\right)}$$
$$\frac{N_2}{N_0}=\frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}\right)}{\exp\left(-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}\right)+\exp\left(-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}\right)} \qquad (2.40)$$

图 2.10(b) 所示是假设 $\varepsilon_1=1000k_B$，$\varepsilon_2=1500k_B$ 时的分配率，当 $T=0$ 时，所有的原子都一边倒地分配在 ε_1 能级上，但是，在高温时同时分配于两个能级上的方式熵更大，自由能更小，所以成为近乎均等的分配。

这个例题中能级只是分成了 2 个，但当能级数更多时基本上与上述结果是一样的，即能量值与分配在 ε 能级上的分配率 $\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)$ 成比例，把这称作麦克斯韦-波尔兹曼分布定律（J. C. Maxwell-L. Boltzmann，M-B 统计❶）。

[例题 2.9] 试推导在晶体中存在的平衡空位（即空着的晶格结点）浓度的表达式。

[解] 在晶体中生成空位时焓是增加的。因为空位彼此相邻的概率是极低的，所以焓的增量 ΔH 如式（2.41）所示，将正比于空位的个数 n。

---

❶ 自然界中的基本粒子和原子等，或者遵守（i）费米-狄拉克统计（E. Fermi -P. A. Dirac，1926 年），或者遵守（ii）玻色-爱因斯坦统计（S. N. Bose -A. Einstein，1924 年），M-B 统计是所谓的严格近似式。但是，前者适用于金属或半导体中的电子；而后者对于光子和液氦行为的分析是必不可少的。不过，微观组织学中处理的对象绝大多数能够用 M-B 统计进行充分的解析（例如，可参照 2.3 节的热振动，5.3 节的晶界偏析）。

$$\Delta H = n \cdot \Delta e_V \tag{2.41}$$

这里，Δe_V 是形成 1 个空位的能量。

另外，熵的增加则相当于在 $N+n$ 个晶格结点上配置 N 个原子和 n 个空位的排布方案数 $W(N, n)$ 所带来的增量，可由式（2.42）近似求得。

$$\Delta S_{配置} = k_B \ln\left[\frac{(N+n)!}{N!\,n!}\right] \approx k_B[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n] \tag{2.42}$$

因此，自由能的变化 $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S)$ 为

$$\Delta G = n \cdot \Delta e_V - k_B T[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n] \tag{2.43}$$

如图 2.11(b) 所示，存在一个使 $\Delta G = \min$ 的平衡空位浓度。

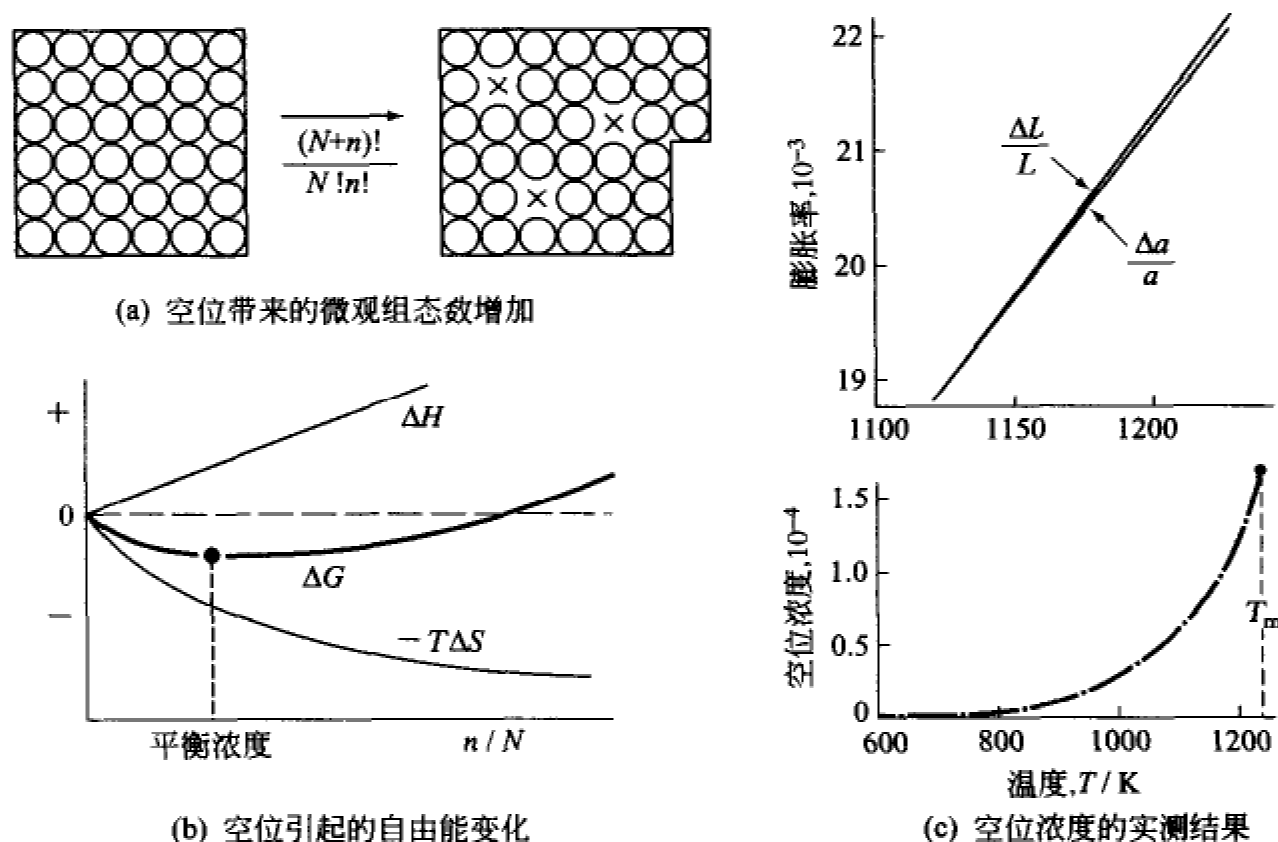


图 2.11　空位的平衡浓度（c）是 Simmons-Balluffi 对纯 Ag 的实测结果（1960 年）

这个平衡浓度可由下面的方式求出。

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{n}{N+n} \approx \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta e_V}{k_B T}\right) \tag{2.44}$$

再者，晶体中形成空位时，其周围晶体的振动频率将发生变化，熵将增加。考虑这一影响时，式（2.43）要做如下的修正。

$$\Delta G = n(\Delta e_{\mathrm{V}} - T\Delta S_{\text{振动}}) - k_{\mathrm{B}}T[(N+n)\ln(N+n) - N\ln N - n\ln n] \tag{2.43'}$$

这里，$\Delta S_{\text{振动}}$是一个空位所引起的振动熵的变化（参照 2.3.2）。

根据式（2.43'）空位的平衡浓度可表示如下。

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{\Delta S_{\text{振动}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta e_{\mathrm{V}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{2.44'}$$

空位的平衡浓度值可通过实测加热时的晶格常数的伸长率（$\Delta a/a$）和试样的热膨胀率（$\Delta L/L$）来测定。前者只取决于原子间距离的变化，而后者取决于原子间距离和空位浓度两个方面的变化。空位浓度可按下式计算。

$$\text{空位浓度} \qquad \frac{n}{N} = \left(1+\frac{\Delta L}{L}\right)^3 - \left(1+\frac{\Delta a}{a}\right)^3 \approx 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)$$

如图 2.11(c) 所示，在纯 Ag 的熔点（1234K），$n/N \approx 1.7 \cdot 10^{-4}$，$\Delta e_{\mathrm{V}} \approx 1.09$ eV（$=97$ kJ·mol^{-1}），可估算出 $\Delta S_{\text{振动}}/k_{\mathrm{B}} \approx 1.5$。

2.3 晶体热振动的统计热力学[2][4]

前一节，复习了有关物质的内能 U、焓 H、熵 S 以及自由能 G 和 F 的基本知识。本节将以爱因斯坦在 1906 年发表的热振动模型为题材，进一步加深对晶体的内能 U、熵 S 以及自由能 F 的理解❶。

2.3.1 热振动的能量

构成晶体的原子以晶格结点为中心进行着热振动。按照经典力学对这个热振动所进行的分析，可以参看下面的例题。

[例题 2.10] 试证明，假如不考虑能量的量子化，1mol 晶体的振动能和定容热容可以用下面的表达式来描述。

$$\left.\begin{aligned} U_{\text{振动}} &= 3RT \\ [C_{\text{振动}}]_V &= 3R \end{aligned}\right\} \quad \text{[杜隆-柏替(P. L. Dulong-A. T. Petit)定律，1819 年]} \tag{2.45}$$

---

❶ 晶体的振动理论中，为了使固有振动频率不变，设定原子间距不变，即处于等容状态。其结果是所获得的能量不是焓 H 而是内能 U。自由能不再是吉布斯能 G 而是亥母霍兹自由能 F。

［解］ 将由 N 个原子构成的三维晶体看成是 $3N$ 个一维谐振子构成的集合。每个谐振子的能量是其动能和位能的总和，可用下式表示。

$$\varepsilon=\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}m\omega_0^2x^2$$

这里 m 是原子的质量，v 是速度，ω_0（$=2\pi\nu$）为角振动频率。

若假定动能的分布服从 M-B 统计定律，其平均值如式（2.46）。

$$\frac{1}{2}m\overline{v}^2=\frac{\int_{-\infty}^{\infty}\frac{m}{2}v^2\cdot\exp\left(-\frac{\frac{mv^2}{2}}{k_BT}\right)dv}{\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{\frac{mv^2}{2}}{k_BT}\right)dv}$$

$$=\frac{\frac{m}{2}\sqrt{\pi}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{3/2}}{\sqrt{\pi}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{1/2}}$$

$$=\frac{k_BT}{2} \tag{2.46}$$

这里使用了积分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-\lambda y^2)dy=\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{1/2} \text{ 和 } \int_{-\infty}^{\infty}y^2\cdot\exp(-\lambda y^2)dy=\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{\lambda^3}\right)^{1/2}$$

根据 M-B 统计，位能平均值的计算结果也是 $k_BT/2$，因此，每个谐振子的平均能量为 $\overline{\varepsilon}=k_BT$，总数为 $3N$ 的一维谐振子的内能和定容热容便成为了问题中给出的式（2.45）的形式。

各种晶体在室温以上的温度的 C_V 的实测值是 $3R$ 左右，杜隆-柏替定律是成立的，但是，当温度在室温以下时，则 $C_V<3R$，这一点由于低温科学的发展而逐渐明确起来。对于这个理论与实际的明显矛盾，爱因斯坦利用下面的量子化模型给予了解决。

假设①谐振子的能量是量子化了的，具有的能量是不连续的。

$$\varepsilon_n=\left(\frac{1}{2}+n\right)h\nu \quad (n=0,1,2,\cdots\cdots) \tag{2.47}$$

这里 h（$\approx6.626\times10^{-34}$ J·s）是普朗克常数，ν 是固有振动频率，n 是量子数。$\varepsilon_0=h\nu/2$，被称作零点振动能量。

假设②固有振动频率是与温度无关的常数。

假设③谐振子的能量分布服从麦克斯韦-波尔兹曼定律。

根据以上假设，$3N$ 个谐振子的能量由式（2.48）近似处理。

$$U_{振动} = 3N \cdot \left(\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n \cdot f_n \right) \tag{2.48}$$

这里 f_n 是第 n 个能级上的谐振子的分数，由式（2.49）表示。

$$f_n = \frac{\exp\left(-\dfrac{\varepsilon_n}{k_B T}\right)}{\sum_{m=0}^{\infty} \exp\left(-\dfrac{\varepsilon_m}{k_B T}\right)} = \frac{\left[\exp\left(-\dfrac{h\nu}{k_B T}\right)\right]^n}{\sum_{m=0}^{\infty}\left[\exp\left(-\dfrac{h\nu}{k_B T}\right)\right]^m} \tag{2.49}$$

式（2.49）看起来很复杂，但是如果应用下面两个无穷级数的公式，即 $\sum_{m=0}^{\infty} y^m = \frac{1}{1-y}$ 和 $\sum_{n=0}^{\infty} n y^n = \frac{y}{(1-y)^2}$，可变成式（2.50）的简单形式。

$$U_{振动} = 3R\Theta_E \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\dfrac{\Theta_E}{T}\right) - 1} \right] \tag{2.50}$$

这里 $\Theta_E (= h\nu/k_B)$ 是一个被称作爱因斯坦特征温度的参数。由式（2.50）可求出定容热容如下。

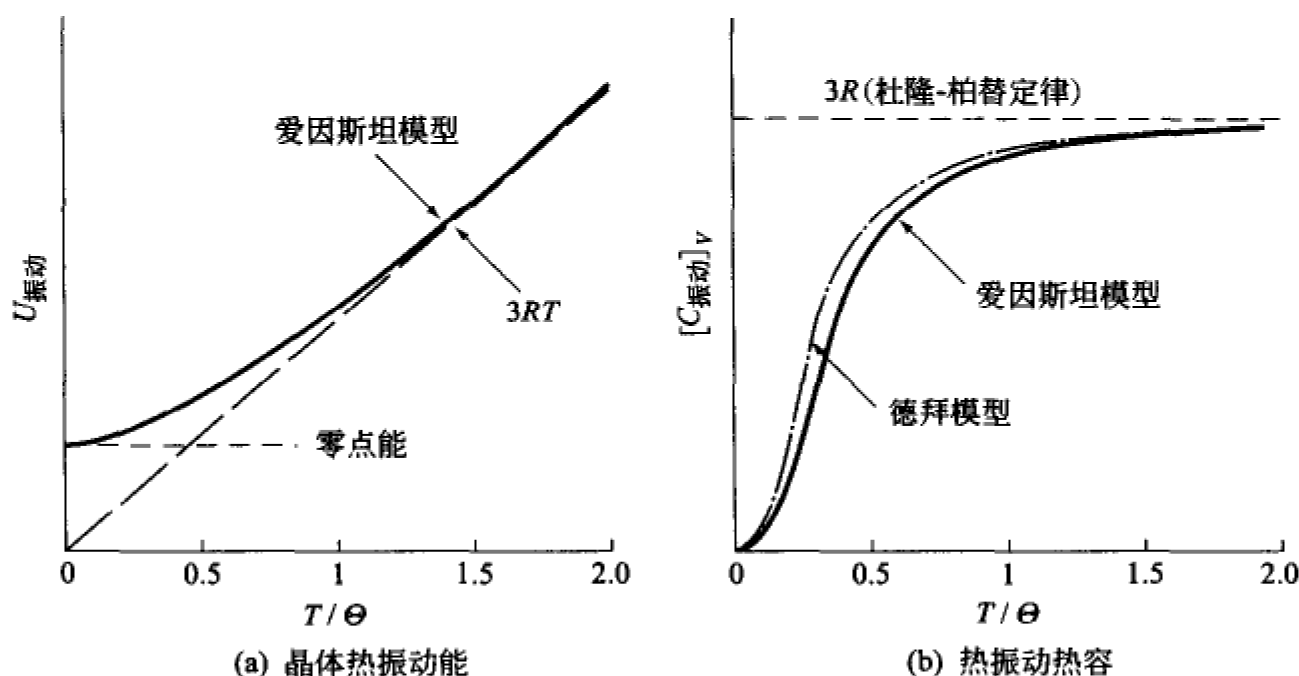
$$[C_{振动}]_V = \frac{dU_{振动}}{dT} = 3R\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\dfrac{\Theta_E}{T}\right)}{\left[\exp\left(\dfrac{\Theta_E}{T}\right) - 1\right]^2} \tag{2.51}$$

温度 T 升高时，由于 $\exp(\Theta_E/T) \to 1 + \Theta_E/T$，所以 $U_{振动} \to 3RT$，$[C_{振动}]_V \to 3R$，接近于杜隆-柏替定律的数值（如图 2.12 所示）。另一方面，由于 $T \to 0K$ 时，$U_{振动} \to 3R\Theta_E/2$，$[C_{振动}]_V \to 0$，与实验结果符合得很好。这是引入振动能量子化假设的爱因斯坦模型的突出成就。

不过，上述模型中是将振动频率 ν 假设成为定值了的，德拜（P. Debye，1912 年）对于振动频率 ν 考虑了分布函数，求得了更精确的解，得到了下面的表达式。

$$[C_{振动}]_V^D = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2} dx \tag{2.52}$$

这里 $\Theta_D (= h\nu/k_B)$ 被称为德拜特征温度或简称为德拜温度。



(a) 晶体热振动能 (b) 热振动热容

图 2.12 晶体的振动能和热容

如表 2.1 所示，大多数晶体的特征温度都在数百开尔文，所以可以估算固有振动频率为

$$\nu=\Theta\frac{k_B}{h}=\Theta\frac{1.4\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}}}{6.6\times10^{-34}\ \mathrm{J\cdot s}}\approx10^{13}\mathrm{s}^{-1}$$

表 2.1 晶体德拜温度的代表例

晶体	Pb	Al	Fe	Ti	W	NaCl	金刚石	Al_2O_3
Θ_D/K	110	428	470	420	400	280	2230	～1200
熔点/K	600	933	1809	1953	3653	1074	～4000	2300

这一振动频率是在考察晶体中原子的扩散、相变机制等问题的时候要经常使用的基本参数。

[例题 2.11] 试根据爱因斯坦模型探讨低温（$T=\Theta_E/2$）下和高温下（$T=2\Theta_E$）的热振动能量的分布。

[解] 将处于第 n 个能级谐振子的分数即式（2.49）用无穷级数公式 $\sum_{m=0}^{\infty}y^m=1/(1-y)$ 加以整理，可求得下面各式。

当 $T=\dfrac{\Theta_E}{2}$ 时

$$f_n=\frac{[\exp(-2)]^n}{\sum_{m=0}^{\infty}[\exp(-2)]^m}=[1-\exp(-2)]\cdot[\exp(-2)]^n$$

$$=0.865(0.135)^n$$

当 $T=2\Theta_E$ 时

$$f_n=\frac{[\exp(-0.5)]^n}{\sum_{m=0}^{\infty}[\exp(-0.5)]^m}=[1-\exp(-0.5)]\cdot[\exp(-0.5)]^n$$
$$=0.393(0.607)^n$$

如图 2.13 所示，在低温下（$T=\Theta_E/2$），绝大部分谐振子处于 $n=0$ 的能级，即处于零点振动，$n>3$ 的能级上已经没有谐振子存在了。但是在高温下（$T=2\Theta_E$），谐振子的分布一直扩展到 $n=8$ 的能级。

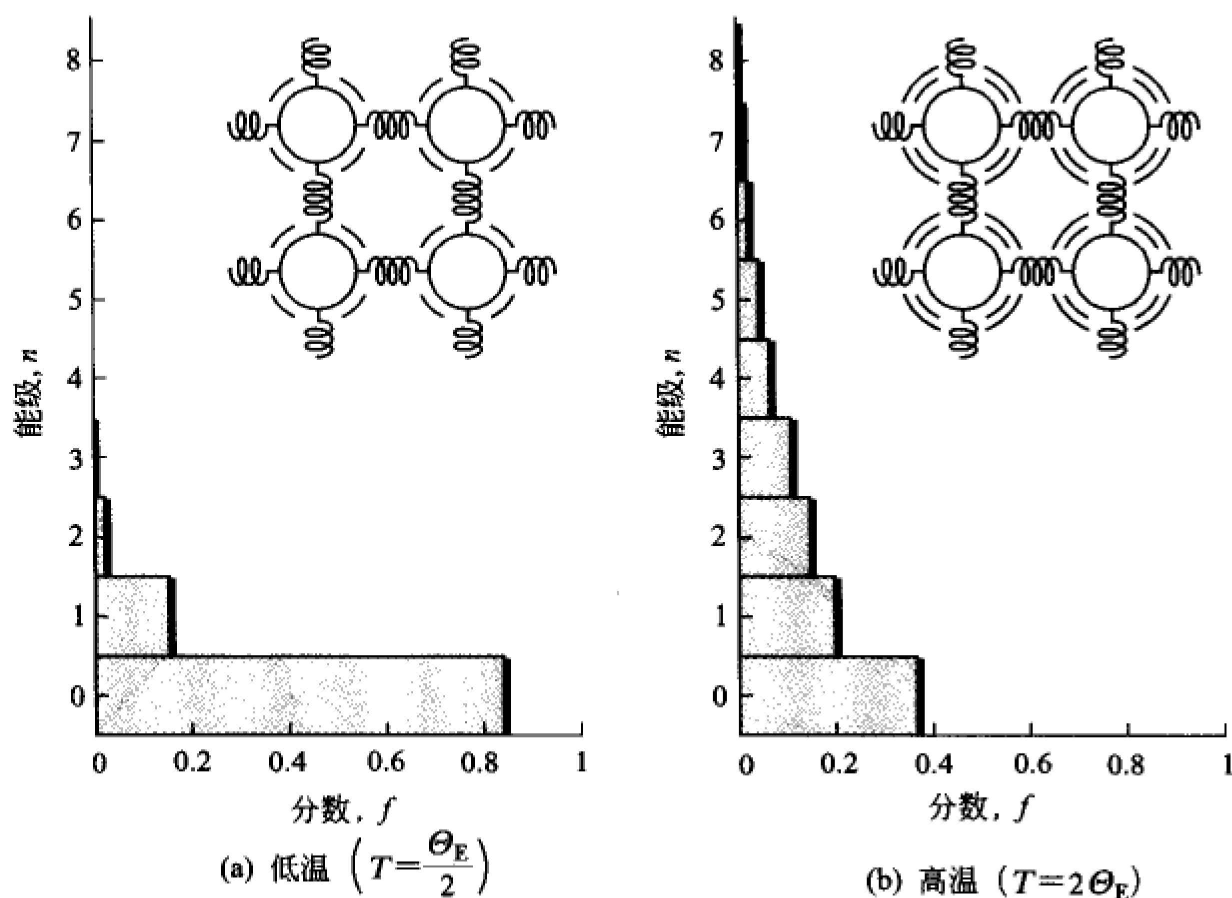


图 2.13 振动的能量分布；在低温下绝大部分谐振子处于 $n=0$ 或 $n=1$ 的能级；在高温下谐振子的能级分布扩展到 $n=8$ 程度的高能级

2.3.2 热振动熵和自由能

3N 个谐振子的“微观组态数”可用分配在每个能级上的谐振子的组合的形式来表示。

$$W_{振动}=\frac{(3N)!}{N_1!\ N_2!\ \cdots N_\infty!} \tag{2.53}$$

根据式（2.53）和波尔兹曼公式，即式（2.34），可以求出谐振子集合体的熵。

$$
\begin{aligned}
S_{振动} &= k_B \ln W_{振动} \\
&= k_B \left[\ln(3N)! - \sum_{m=0}^{\infty} \ln N_m ! \right] \\
&\approx -3Nk_B \left(\sum_{m=0}^{\infty} \frac{N_m}{3N} \ln \frac{N_m}{3N} \right) \\
&= -3Nk_B \left(\sum_{m=0}^{\infty} f_m \ln f_m \right) \\
&= 3R \left\{ \frac{\frac{\Theta_E}{T}}{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1} - \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \right\}
\end{aligned} \tag{2.54}
$$

这里，f_m 是处于第 m 能级上的谐振子的分数，参见式（2.49）。Θ_E（$= h\nu/k_B$）是爱因斯坦特征温度。

如图 2.14 所示，在 $T=0K$ 时，$S_{振动}=0$，在温度 T 升高时，由于谐振子的能量分布向高能级扩展，所以熵也逐渐增加。

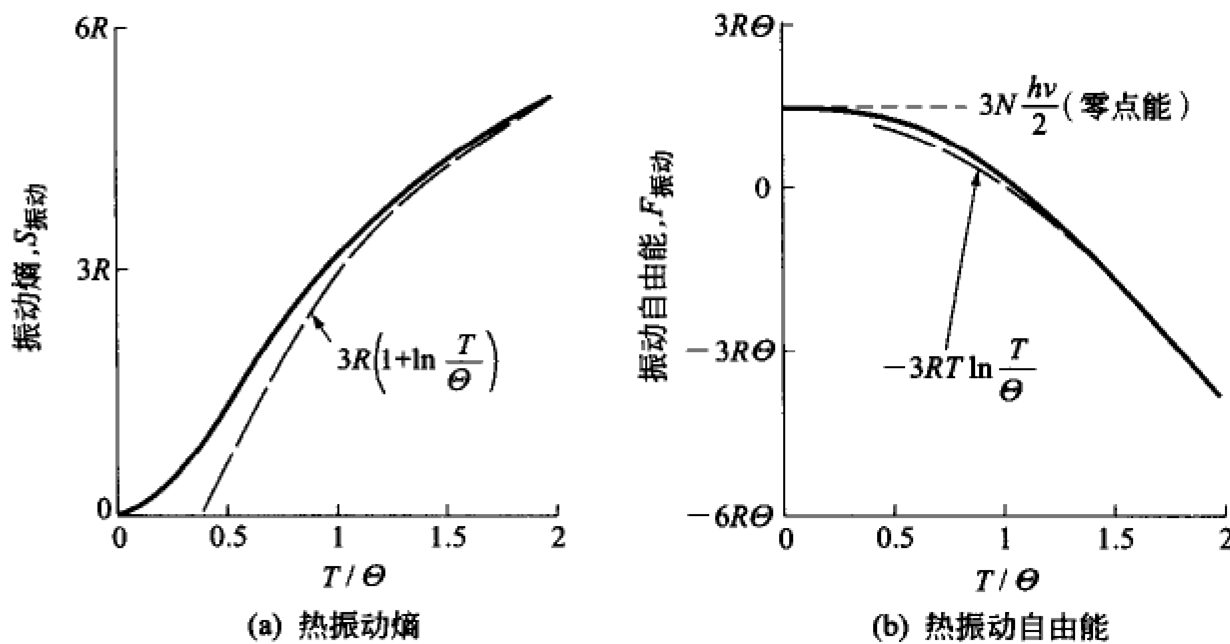


图 2.14 晶体热振动熵和自由能

由于上面已经得到了热振动的内能 U 和熵 S 的近似表达式（2.50）和式（2.54），所以把这两者综合在一起，便可以求出亥姆霍兹自由能的近似表达式如下。

$$
F_{振动} = U_{振动} - TS_{振动}
$$

$$
F_{振动} = 3R\Theta_E \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right) \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \right\} \tag{2.55}
$$

若将式（2.55）画成图形，则如图 2.14(b) 所示，也是一个自左向右的下降曲线，而且是向上凸的曲线。这与［例题 2.6］的 G-T 曲线是一样的。

另外，在高温（$T \gg \Theta_E$）下，由于 $\exp(\Theta_E/T) \approx 1+\Theta_E/T$，所以式（2.50）、式（2.54）、式（2.55）可以分别近似表达成下面各式。

$$\left.\begin{aligned} &U_{振动} \approx 3RT \\ &S_{振动} \approx 3R\left(1+\ln\frac{T}{\Theta}\right) \\ &F_{振动} \approx -3RT\ln\frac{T}{\Theta} \end{aligned}\right\} \tag{2.56}$$

2.4　磁性转变的热力学（铁将二次固化!!）

所谓磁性转变是一种只能在磁性物质中见到的特殊转变。正因如此，不少人以为这只有与磁性材料有关的人员才需要掌握这种知识。其实，不可忘记，即使在钢铁等普通结构材料中，磁性转变也扮演着重要的、无法替代的角色。

本节中在学习有关磁性转变热力学的相关内容之后，要探讨钢铁材料中磁性转变的作用和意义。

2.4.1　铁磁性材料的磁畴组织[5]

铁磁体（金属元素有 Fe、Co、Ni 和稀土元素 Gd、Dy 等）是由“微小的磁铁”（磁畴）构成的这一概念最初是由外斯（P. Weiss，1907 年）提出来的。他认为这种磁畴产生的原因在于构成铁磁体的原子的磁矩所导致的自发磁化，并据此精彩地解释了磁性转变的本质。但是用显微镜实际观察到磁畴的存在那已经是 1950 年以后的事情了。

铁磁体如果不分割成为磁畴的话，就会像如图 2.15(a) 所示那样由于南北磁极 NS 的存在而具有静磁能。而相反地，像图 2.15(b) 所示那样，如果把铁磁体分成磁化方向相反的左右两个磁畴，再加上两端的闭路磁畴，便会处于没有静磁能的稳定状态，而这个稳定化正是磁畴的成因。磁畴的边界称为磁畴壁。

磁畴壁像晶体表面、晶粒间界一样，具有多余的能量，把这个能量称作畴壁能，其数值在 $10^{-3} \sim 10^{-2}\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$ 左右，与晶粒间界能（$0.1 \sim 1\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$）相比要小得多。

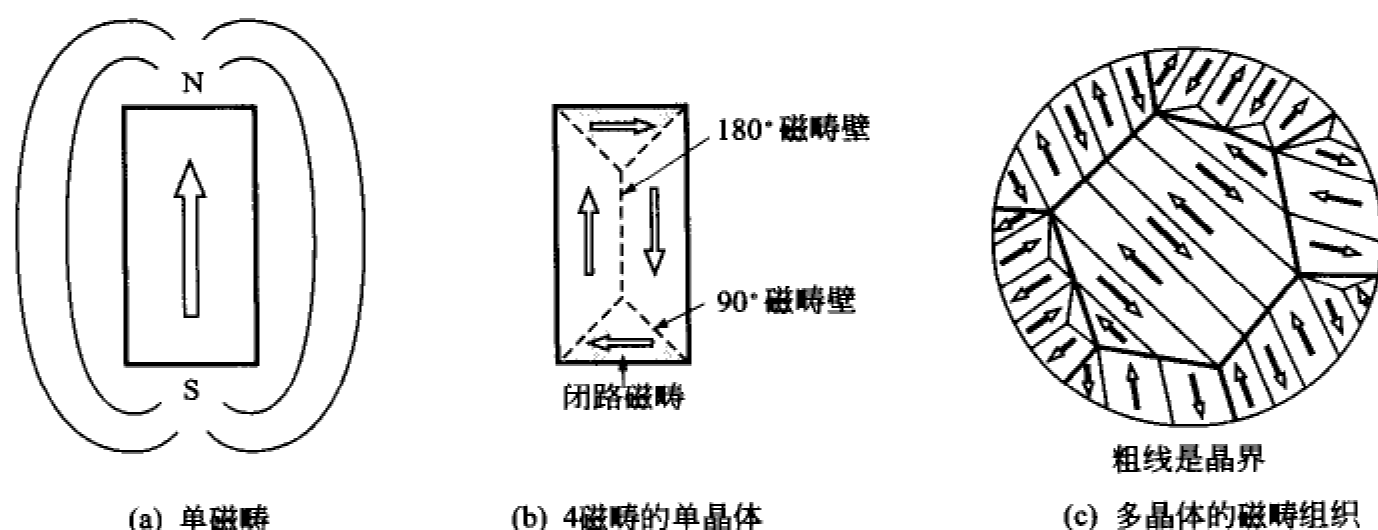


图 2.15　铁磁性材料的自发磁化（图中的白箭头）和磁畴组织（在用电解抛光等方法去除应变层的试样表面上，滴上磁性微粒子的胶质液滴，由于磁畴壁将磁性微粒吸引到其附近，便可以观察到磁畴的形貌）

2.4.2　铁磁体的磁化和磁性转变

因磁畴的形成处于磁极相消的所谓“消磁状态”的铁磁体在被引入磁场中时将发生“磁化”。其机制之①是自发磁化方向与磁场方向相近的磁畴，通过蚕食具有反向自发磁化的磁畴而长大，如同图 2.16(a) 所示的1→2→3的过程。将这种磁化机制叫做磁畴壁移动机制。

进一步增强磁场，机制②将起作用，这是自发磁化的方向发生转动，最终达到饱和磁化强度 I_S [图 2.16(a) 中所示的 3→4]。将这个机制叫做回转磁化机制。由于磁畴壁易于移动的材料（即软磁材料）对外部磁场的响应很快，所以宜用作变压器的铁芯和通信器械。相反地，由于磁畴壁移动困难的材料（即硬磁材料）一旦磁化之后，难于返回原来的消磁状态，所以用来制作记录元件和永磁体。

将一直磁化到饱和值 I_S 为止的铁磁体继续放在磁场中进行加热，I_S 数值在较低温度开始缓慢下降，在接近居里温度 T_C 时急速下降直至消失，成为顺磁性体，这种铁磁性⇌顺磁性的变化就是“磁性转变” [如图 2.16(b) 所示]。这里，之所以写上“继续放在磁场中”，是因为记录了 I_S 数值（图中的白箭头）在升温过程中消失的情形，所以需要注意的一点是磁性转变的发生本来与磁场的有无是没有关系的。作为铁磁性起源的各个原子的磁自旋（图中的黑箭头）的数值无论是在磁场中，还是在磁场外，无论是升温时还是降温时都是保持不变的。发生变化的是磁矩的排列，低温时所有的磁矩都是平行排列，但是，在升温时排列逐渐混乱，在 T_C 以上的温度则呈现

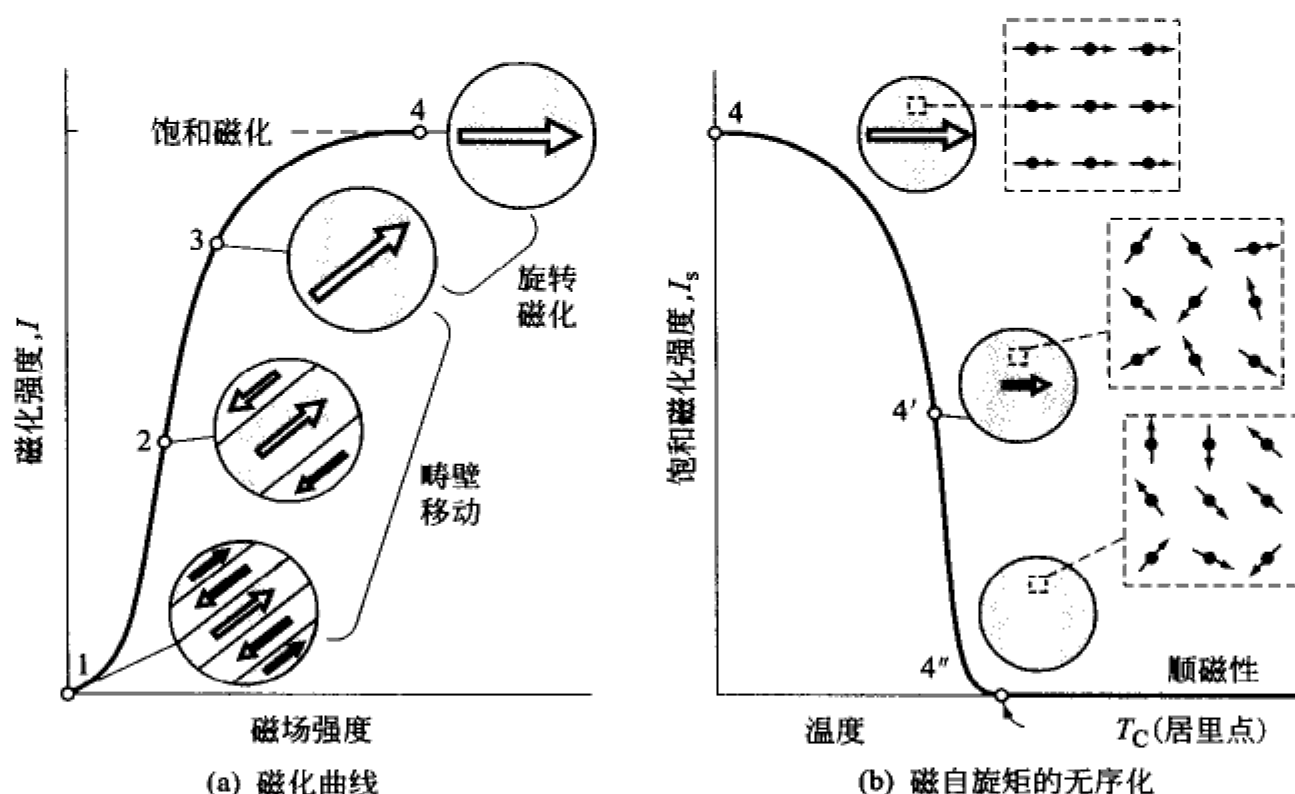


图 2.16 磁化机制和磁性转变机制

（白箭头是自发磁化，黑箭头是原子磁矩）

完全的无序排列，因此，磁性转变实际上是一种磁矩由平行排列变成无序排列的现象。这与第 7 章的“有序⇄无序转变”一样，都是“二级相变”。

2.4.3 伊辛模型的磁性转变解析[2]

为了理解磁性转变的特征，我们通过一个例题，来考察一下由伊辛（E. Ising，1925 年）提出的一个简明的自旋模型。

［例题 2.12］ 在 N 个晶格结点上排列着 N_+ 个⊕自旋和 N_- 个⊖自旋，在相邻的⊕⊕或⊖⊖的自旋对之处作用着数值为 $-\varepsilon$ 的引力能，而在⊕⊖自旋对之处则作用着数值为 $+\varepsilon$ 的排斥能。试导出这个自旋集合体的焓 H、熵 S 和自由能 G 的近似表达式，并求出自由能最小状态下（$G=\min$）的 N_+ 和 N_-。

［解］ 各晶格结点的最近邻结点数记作 z（bcc 结构是 8，fcc 结构是 12），在 z 个之中的⊕自旋数或⊖自旋数，假定完全是随机的，应该分别等于 $z(N_+/N)$ 和 $z(N_-/N)$，所以⊕⊕、⊖⊖、⊕⊖自旋对的总数可写成近似式（2.57）如下❶。

❶ ⊕的最近邻是⊕，而⊖的最近邻是⊖这样配置的概率应该更高，因为两者相互吸引，所以严格说来完全随机分布假设是不正确的。但是，为了统计力学方法的简化，这样的假设还是经常被采用。（请参照第 3 章 3.2.1 的有关 B-W-G 模型的解说。）

$$\left.\begin{aligned} P_{++} &\approx N_+ \cdot z\left(\frac{N_+}{N}\right)\cdot\frac{1}{2} \approx \frac{Nz}{2}\left(\frac{N_+}{N}\right)^2 \\ P_{--} &\approx N_- \cdot z\left(\frac{N_-}{N}\right)\cdot\frac{1}{2} \approx \frac{Nz}{2}\left(\frac{N_-}{N}\right)^2 \\ P_{+-} &\approx N_+ \cdot z\left(\frac{N_-}{N}\right) \approx Nz\left(\frac{N_+}{N}\right)\left(\frac{N_-}{N}\right) \end{aligned}\right\} \tag{2.57}$$

这里，在计算 P_{++} 和 P_{--} 的时候，为了避免同样自旋对的重复计算，乘了（1/2）。因为焓 $H_{磁性}$ 是自旋之间相互作用的总和，所以计算结果如式（2.58）所示。

$$\begin{aligned} H_{磁性} &= -\varepsilon(P_{++}+P_{--})+\varepsilon P_{+-} \\ &\approx -\frac{Nz\varepsilon}{2}\left(\frac{N_+^2+N_-^2-2N_+N_-}{N^2}\right) \\ &= -\frac{Nz\varepsilon}{2}X^2 \end{aligned} \tag{2.58}$$

这里，$X=(N_+-N_-)/N$，是⊕方向上的平均磁自旋分数［如图 2.17（a）上的白箭头所示］，即相当于自发磁化程度，所以可称之为铁磁性参数。

下面，根据波尔兹曼公式来计算磁性熵 $S_{磁性}$。

$$\begin{aligned} S_{磁性} &= k_B \ln\left(\frac{N!}{N_+!\ N_-!}\right) \\ &\approx -Nk_B\left(\frac{N_+}{N}\ln\frac{N_+}{N}+\frac{N_-}{N}\ln\frac{N_-}{N}\right) \\ &\approx -Nk_B\left[\left(\frac{1+X}{2}\right)\ln\left(\frac{1+X}{2}\right)+\left(\frac{1-X}{2}\right)\ln\left(\frac{1-X}{2}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.59}$$

由上面各式，可求出磁性转变自由能 $G_{磁性}=H_{磁性}-TS_{磁性}$ 的近似表达式。

$$G_{磁性} \approx -\frac{Nz\varepsilon}{2}X^2+Nk_BT\left[\left(\frac{1+X}{2}\right)\ln\left(\frac{1+X}{2}\right)+\left(\frac{1-X}{2}\right)\ln\left(\frac{1-X}{2}\right)\right] \tag{2.60}$$

如图 2.17(b) 所示，铁磁性参数 X 越大，焓 H 变小。而由于自旋排列的无序性降低，熵 S 也减小，$-TS$ 值变大。两者综合的结果，自由能 G 将会出现一个极小点（图中的■处），所以下面的分析将成立。

$$\left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{X_0}=0 \qquad \Rightarrow \qquad z\varepsilon\cdot X_0=\frac{k_BT}{2}\ln\left(\frac{1+X_0}{1-X_0}\right) \tag{2.61}$$

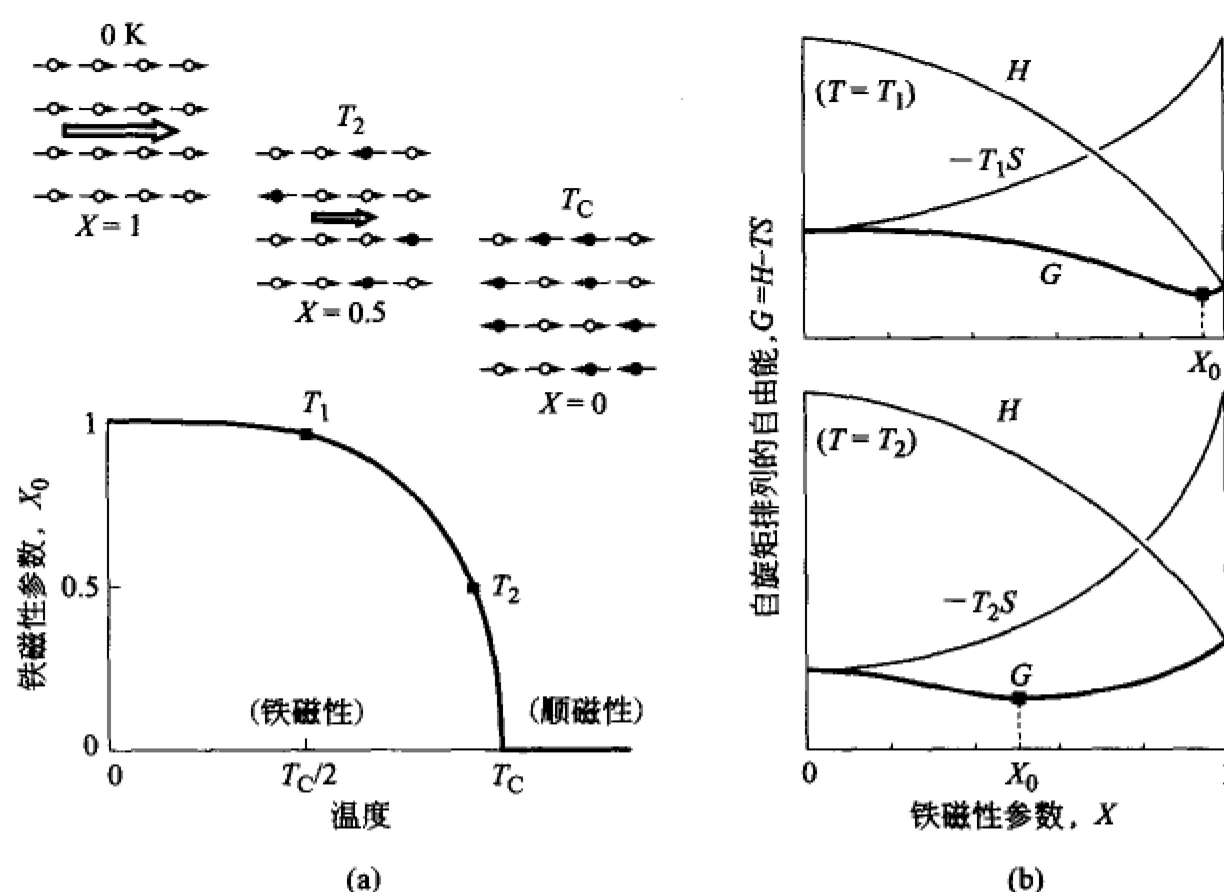


图 2.17　根据伊辛模型对磁性转变的分析

由式（2.61）所得到的 X_0 与 T 的关系图［如图 2.17(a) 下所示］与图 2.16(b) 中的 I_S 与 T 的关系曲线有很好的对应关系。

另外，由于在居里温度 T_C 附近 $X_0 \ll 1$，将式（2.61）中的 ln（ ）项做泰勒展开，可以近似地得到 $\ln(1+X_0)-\ln(1-X_0)\approx 2X_0$，因而可得到下面的关系式。

$$z\varepsilon \cdot X_0 \approx k_B T_C \cdot X_0 \quad \Rightarrow \quad T_C \approx \frac{z\varepsilon}{k_B} \tag{2.62}$$

如果把式（2.62）应用到 bccFe 的情况，$T_C = 1043$ K，$z=8$，可以估算一对自旋矩的能量是 $\varepsilon_0 \approx 2\times 10^{-21}$ J。把这个值乘以 $Nz/2$，可换算出 1 mol 纯 Fe 的铁磁性能量，约等于 5 $kJ \cdot mol^{-1}$。在后面的图 2.19 中可以看到，实测值是 8 $kJ \cdot mol^{-1}$左右，约为估算值的 1.6 倍。应该说，对于这样一个粗略的模型来说，能得到这样的预测值还是令人满意的。

再有，铁磁体对外界的静磁能只有 3 $J \cdot mol^{-1}$左右，这相对于引起自发磁化的相互作用能（如上所述，约为 8 $kJ \cdot mol^{-1}$左右）来说，相差太大了，相差了 2500 倍之多。这样如此之大的能量作用在自旋矩之间是出于什么原因呢？这个难题是由海森堡（W. Heisenberg，1928 年）根据量子理论提出了“交换能”的概念之后才获得解释的。详细情况请参照本章末

的参考文献［5］。

2.4.4 纯铁的 A_3 点相变的热力学

(1) 纯铁的磁性转变和 A_3 点相变

图 2.18 的（a）和（b）确切地显示了纯铁的相变特征，这是此前的教科书中几乎一定会给出的。首先，如（a）图所示的热分析曲线中用影线填充的部分所示，基于磁性转变的温度停滞是很显著的，因此，在金属学的初创时期，曾误认为纯铁晶体存在 4 种不同的结构：α、β、γ、δ，能够发生 3 种同素异晶转变：A_2（$\alpha \rightleftarrows \beta$），$A_3$（$\beta \rightleftarrows \gamma$），$A_4$（$\gamma \rightleftarrows \delta$）。但是，(b) 图所示的膨胀曲线却完全不认可对 A_2 相变的这种判断。当然，最终人们还是做出了 A_2 相变并不是同素异晶转变，而是磁性转变的正确判断。

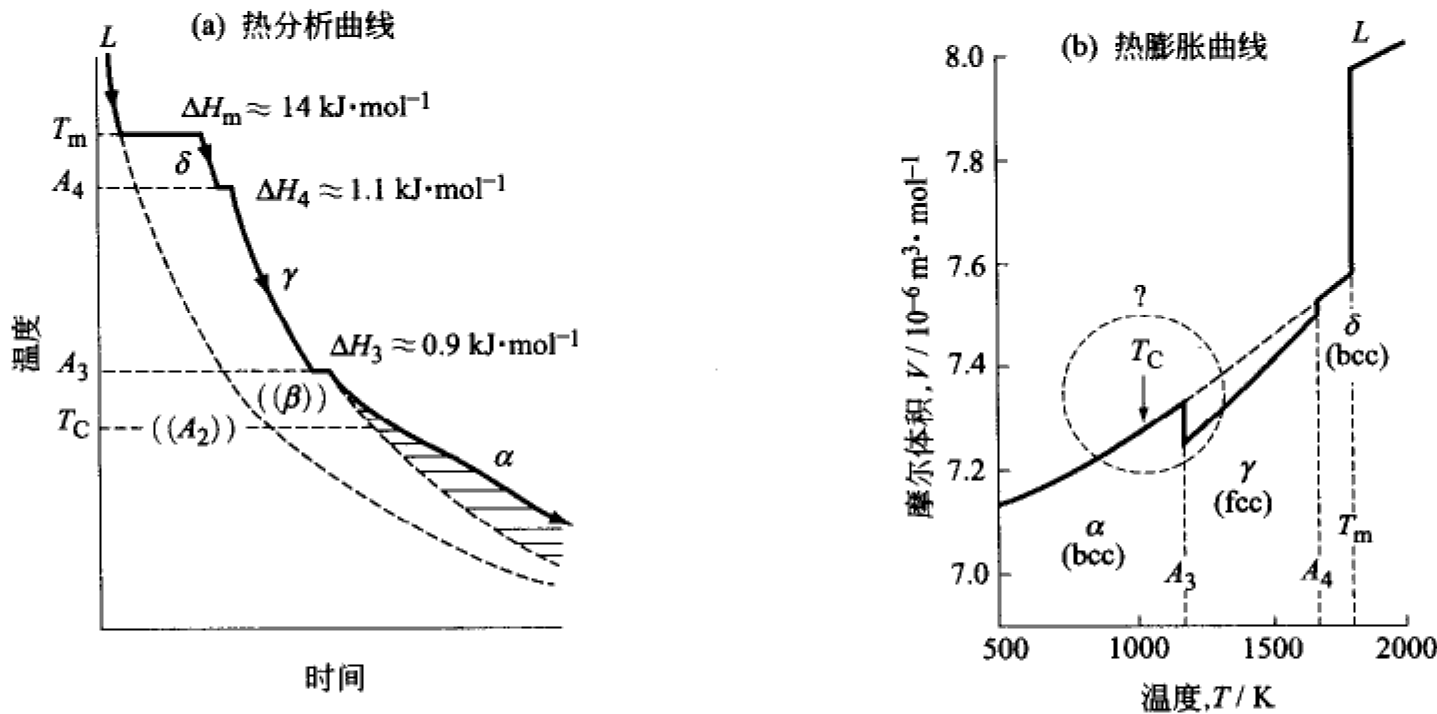


图 2.18 纯铁的热分析曲线和热膨胀曲线

（A_3 点相变是反向的由疏排到密排的“异常相变”）

下面我们来关注 A_3 点，在升温时的 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相变将在此温度发生 1% 左右的收缩，这个收缩是金属学常识，因为 α(bcc) 晶格中间隙多，属于疏排结构，γ(fcc) 晶格中间隙少，属于密排结构，可以解释这种收缩。但是，如表 2.2 所示，升温时发生由“密”变“疏”相变的金属很多，而发生这种由“疏”变“密”相变的却只有“Fe”一个元素。所有事实都是与 2.2.1 节所考察的相变通则：“低温下密排相稳定；高温下疏排相稳定”完全一致的。因此，必须承认，纯铁的 A_3 点相变是一个违反热力学通则的异常相变。

表 2.2 纯金属的 fcc→bcc、hcp→bcc、bcc→fcc 相变

fcc→bcc	hcp→bcc
$\alpha\text{Ca}\xrightarrow{716\text{K}}\beta\text{Ca}$	$\alpha\text{Be}\xrightarrow{1543\text{K}}\beta\text{Be}$
$\gamma\text{Fe}\xrightarrow{1667\text{K}}\delta\text{Fe}$	$\alpha\text{Hf}\xrightarrow{2028\text{K}}\beta\text{Hf}$
$\gamma\text{Mn}\xrightarrow{1416\text{K}}\delta\text{Mn}$	$\alpha\text{Li}\xrightarrow{80\text{K}}\beta\text{Li}$
$\alpha\text{Sr}\xrightarrow{820\text{K}}\beta\text{Sr}$	$\alpha\text{Na}\xrightarrow{40\text{K}}\beta\text{Na}$
$\alpha\text{Th}\xrightarrow{1633\text{K}}\beta\text{Th}$	$\alpha\text{Sc}\xrightarrow{1610\text{K}}\beta\text{Sc}$
	$\alpha\text{Ti}\xrightarrow{1155\text{K}}\beta\text{Ti}$
bcc→fcc	$\alpha\text{Y}\xrightarrow{1751\text{K}}\beta\text{Y}$
$\alpha\text{Fe}\xrightarrow{1185\text{K}}\gamma\text{Fe}$	$\alpha\text{Zr}\xrightarrow{1136\text{K}}\beta\text{Zr}$

注：省略了稀土类金属（La、Ce、Sm、Gd、Tb、Dy 等）。

当然，正所谓“没有例外的定律是不存在的”，异常的相变不仅仅只有纯铁的 A_3 点相变，众所周知，冰→水的相变也是其中之一，这一相变要发生约 8%的收缩。还有一个例外是硅的熔化，这时要发生 12%的收缩。这些异常相变都分别各有其明确的原因，冰→水相变是由于“氢键结合”的缘故，冰晶体中的 H_2O 分子是由氢键结合的，是只有 4 个最近邻分子的疏排结构，冰融化变成水时，变成密排结构。另外，硅是由共价键结合而成的金刚石型结构，是极其疏排的，“原子球”的空间填充率只有 34%，所以，其固体→液体的相变从“疏→密”特征来说，也是异常的。

那么，造成纯铁的 A_3 点相变的原因已经明确了吗？关于这一点下面还要专门论述，但这里先把结论给出：磁性转变是造成“异常 A_3 点相变”的根本原因。

(2) 磁性转变带来的自由能变化

纯铁在磁性转变时的热容变化（$\Delta G^{\alpha}_{磁性}$）的实测值如图 2.19(a1) 所示，呈希腊字母 λ 的形状。根据式 (2.13)、式 (2.31)，由此磁性转变热容的数值可以将由磁性转变引起的 H、S、G 的变化的数值表达成如下的形式。

$$\left.\begin{aligned}\Delta H^{\alpha}_{磁性} &= \int_{\infty}^{T}\Delta C^{\alpha}_{磁性}\,\mathrm{d}T\\ \Delta S^{\alpha}_{磁性} &= \int_{\infty}^{T}\frac{\Delta C^{\alpha}_{磁性}}{T}\mathrm{d}T\\ \Delta G^{\alpha}_{磁性} &= \Delta H^{\alpha}_{磁性} - T\cdot\Delta S^{\alpha}_{磁性}\end{aligned}\right\}\tag{2.63}$$

这里，积分不是从 0 开始，而是从∞开始的原因是各函数的变化是以顺磁态为基准态的。例如，$\Delta G^{\alpha}_{磁性}$ 在 0K 的数值是 $-8.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，这是从顺磁态（自旋矩以混乱取向排列）变成完全铁磁态（自旋矩完全平行排列）

时，自由能降低 8.3 kJ·mol⁻¹ 的意思。

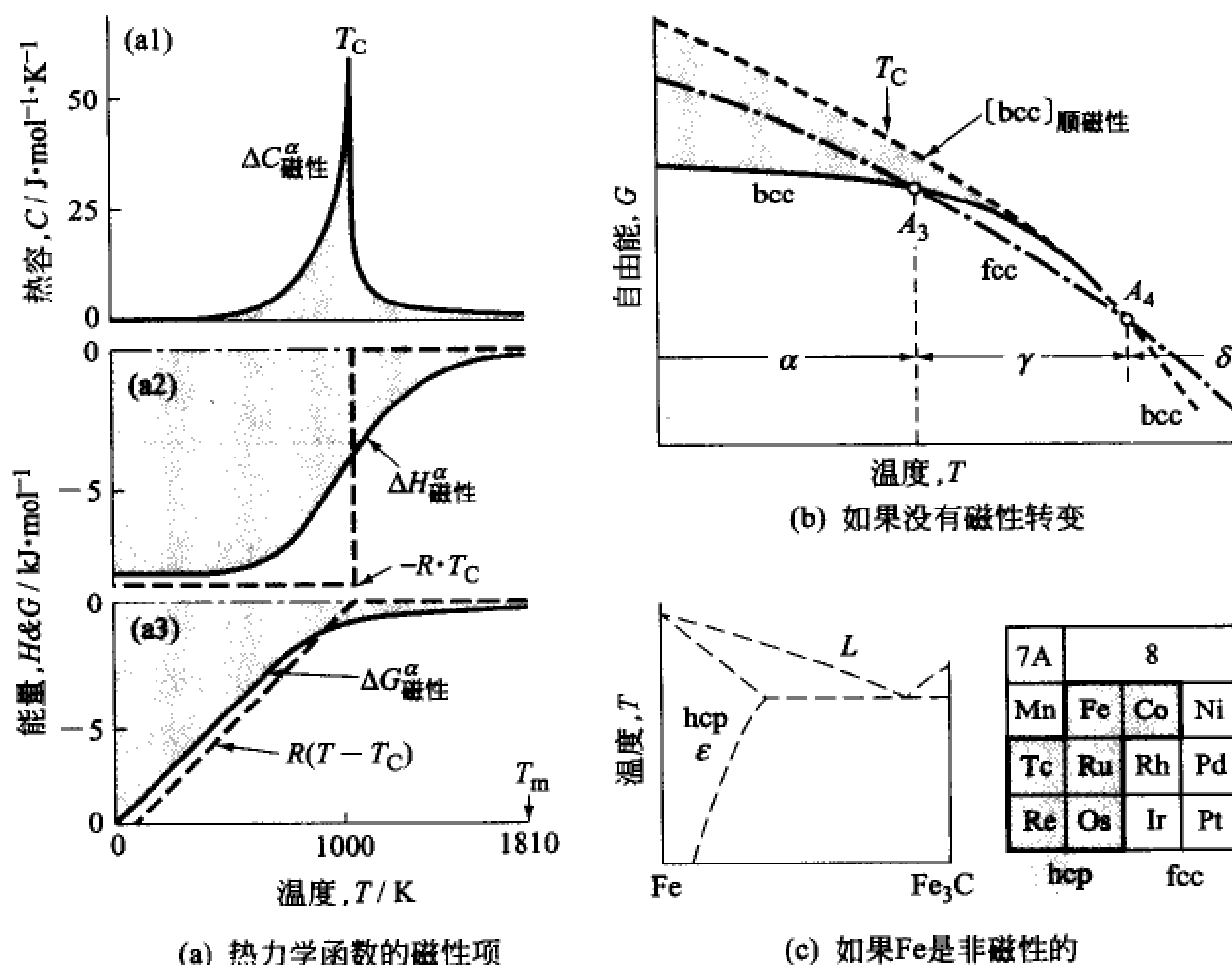


图 2.19 (a) 伴随 bccFe 的磁性转变发生的热容、焓、自由能的变化；(b) 如果没有磁性转变时 A_3 点相变不会发生；(c) 非磁性的 Fe 会是 hcp 结构吗？

[例题 2.13] 如果假设纯铁的磁性转变不是二级相变，而是在温度 T_C 发生一级相变，即 A_2 相变（$\alpha \rightleftarrows \beta$）。试由实测的磁性转变 $\Delta H^{\alpha}_{磁性}$ 数值，推测这个假想相变的相变焓 $\Delta H^{\alpha\to\beta}$。

[解] 在这个假想的一级相变中自旋矩的平行取向是在 T_C 温度一齐变成混乱排列的，所以焓和熵的变化分别为

$$\Delta H^{\alpha\to\beta} = -(\Delta H^{\alpha}_{磁性})_{0K} = 8.3\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\alpha\to\beta} = \frac{\Delta H^{\alpha\to\beta}}{T_C} = 8.0\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

这个数值与金属熔化时的熵变数值几乎相等［根据理查德定律，即式(2.20) $\Delta S_m \approx R$］。

图 2.19(a2)、(a3) 中的虚线是将磁性转变假想成一级相变时的 H 和 G 的变化，可以看出，这是个足以与熔化现象相匹敌的巨大的能量变化。因此，可以说“Fe 在熔点（T_m）凝固，而在居里点（T_C）再一次固化”。当然，这不过是个比喻的说法而已，还请不要误解。

再进一步设想一下如果 Fe 是一个非磁性金属会如何呢？

如图 2.19(b) 的虚线所示，顺磁状态 bcc Fe 的自由能在 A_4 点以下的所有温度均高于 fcc Fe，所以是亚稳态的，不会发生 A_3 点相变。实际上，将这个逻辑进一步引申，其实非磁性的 fcc Fe 也是亚稳态的，合理的结论是 hcp Fe 才是最稳定的。❶

因此，如果 Fe 是非磁性的，A_3 点和 A_4 相变、珠光体相变和马氏体相变都不能发生，因此可以推测，铁基材料就不会像今天的钢铁材料这样了，而将是一种低级的材料。

2.5　非晶相的自由能（第 2 章的代结束语）

在本章之末，让我们从热力学的角度略窥一下非晶相的概貌[8,9]。

2.5.1　非晶态是固相还是液相？

物质按其本身的性质可以分成几个群类（如图 2.20 所示）。因为非晶体

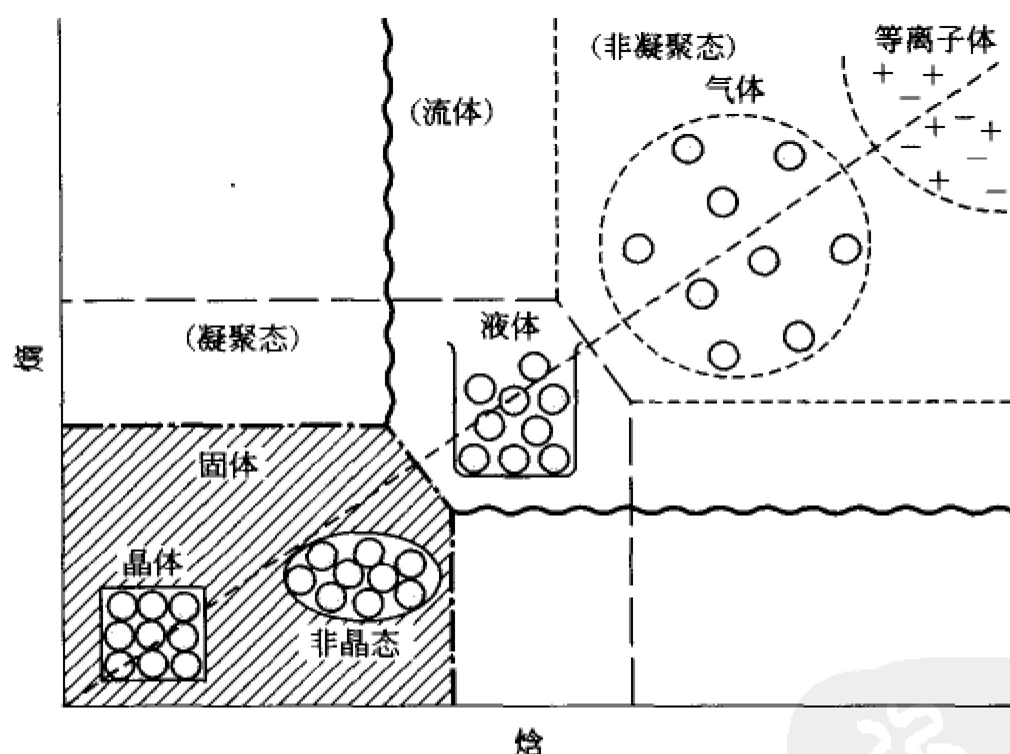


图 2.20　物质的诸状态，非晶态可分类在固体中

---

❶ fcc Fe 的自旋磁矩的自由能 $\Delta G^{\gamma}_{磁性} \approx 6\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，在尼尔点（$T_N \approx 80\ \mathrm{K}$）以下为反铁磁态，所以如果按顺磁态 bcc Fe 的思路将这份能量考虑进去，hcp Fe 会比 fcc Fe 更稳定。再者，如图 2.19(c) 所示，在周期表里 Fe 被 hcp 结构的金属包围着，所以非磁性的 Fe 为 hcp 结构的说法是有可信度的。详细说明请参照本章末的参考文献 [6] 和 [7]。

不是流动体，所以属于固体，也被称作非晶态固体或玻璃相。但是，其微观结构是类似于液态的无规则排列，所以也有类似于过冷液相的若干特征。

2.5.2 非晶相是稳态相还是亚稳相

在复习 2.2 节讨论的内容时可知，原子之间具有“比较强”的结合键时其晶体的结构倾向于“密排”，焓 H 比较低，熵 S 比较小。相反地，原子间的结合“比较弱”的液体其结构则为“疏排”，焓 H 比较高，熵 S 也比较大。因此，作为判定稳定性基本标尺的自由能 $G(=H-TS)$ 而言，在低温时晶体的自由能 G 较低，而在高温时液体的自由能 G 较低，正因如此，将发生“晶体→液体”的相变。

但是，如图 2.21(a) 和 (b) 所示，非晶相的焓 H 是在介于液相和固相之间的位置，但熵 S 却与晶体相当接近，因此，当我们考虑到式 (2.33) 的 $(\partial G/\partial T)=-S$ 关系时，“非晶态”和“晶体”的自由能 G 在升温过程中是以近乎相同的速率下降的。其结果，如图 2.21(c) 所示那样，在低温下晶体的自由能 G 要比非晶体更低，而在高温下液相的自由能 G 要比非晶体更低。这样一来，无论是在什么温度下，非晶体都将只能以亚稳相状态存在。

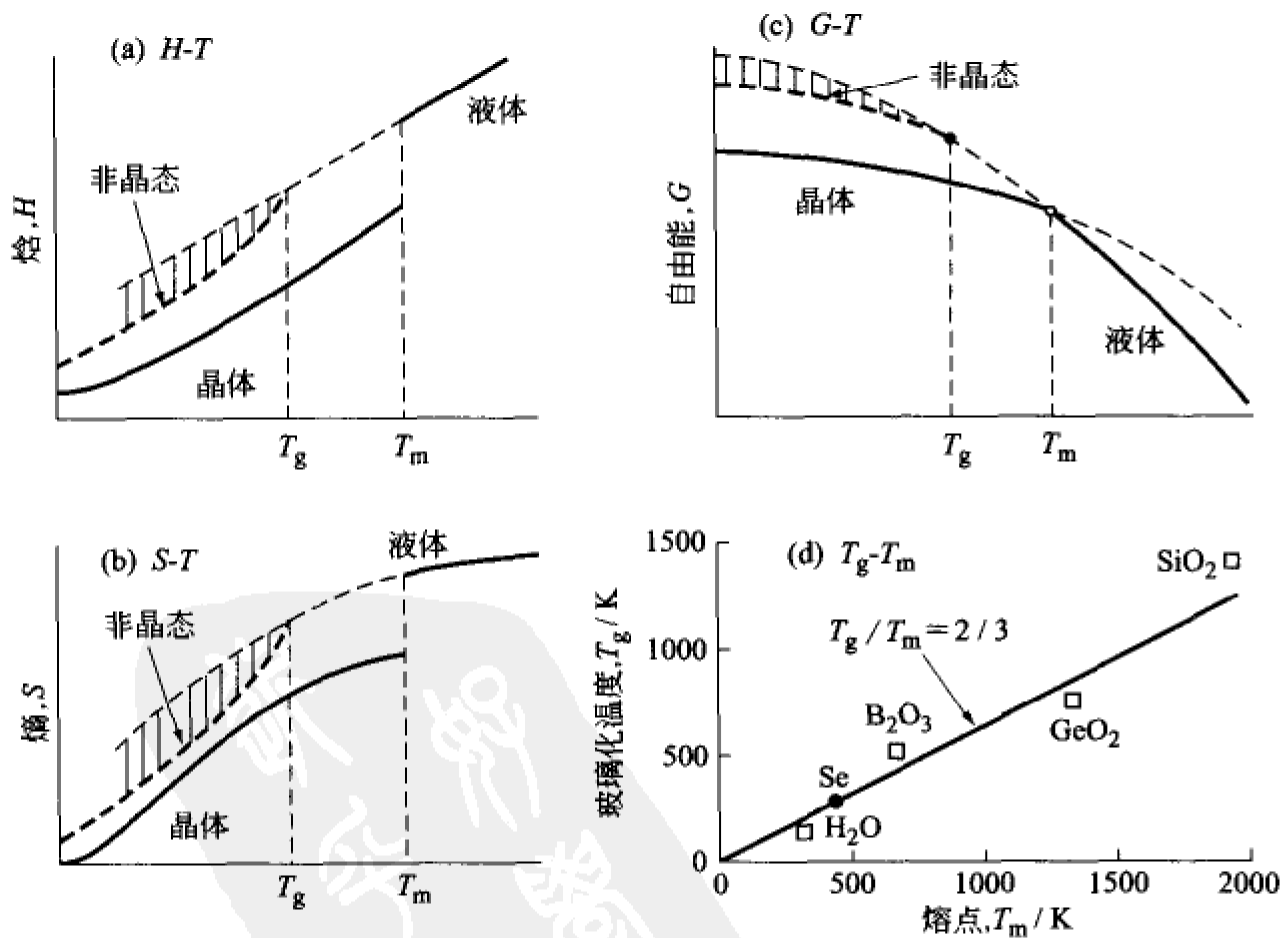


图 2.21 非晶相的焓、熵和自由能的略图及玻璃化温度的测定实例

（非晶相的本质尚不详，未知点尚多）

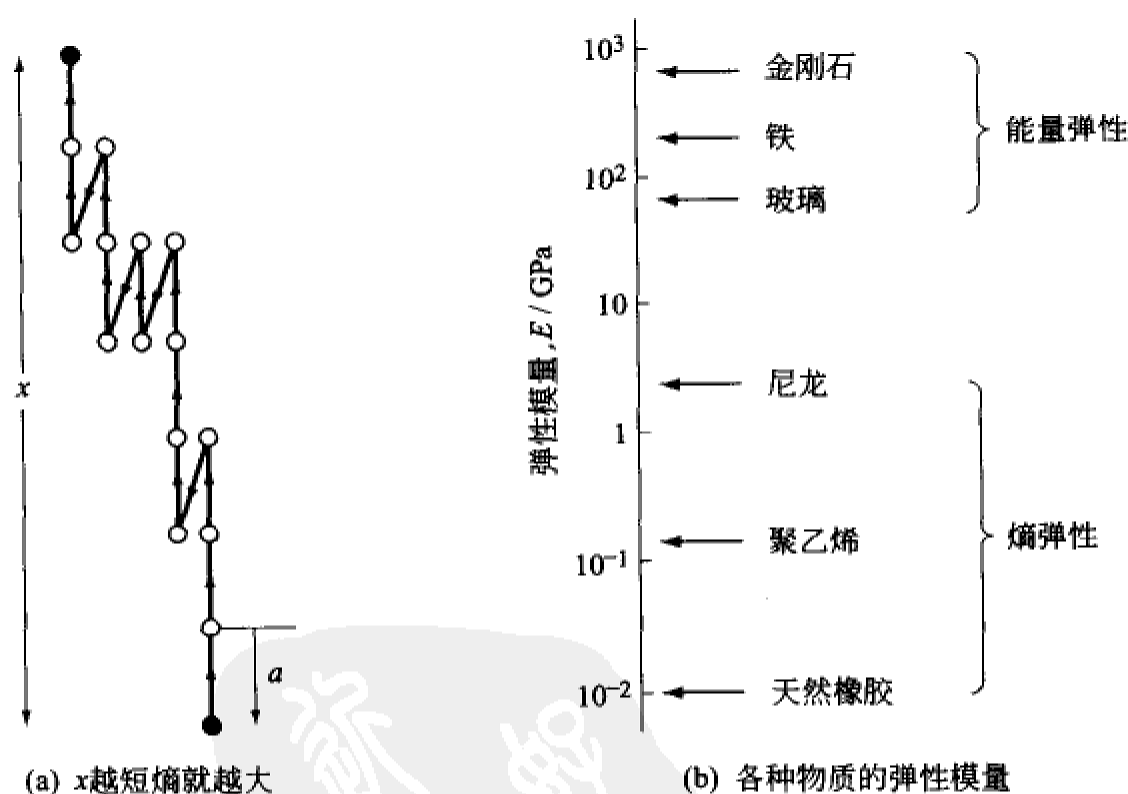
另外，图 2.21 中的影线填充区表示的是伴随液相→非晶体转变发生的 H、S、G 的变化，可以看作是与前节所考察的磁性转变属于同一类的“二级相变”。

在制作非晶相方面，有①液相快淬、②蒸汽凝结、③固相的机械合金化、④化合物的热分解等方法，而①液相快淬是最普通的方法。这时，液相→非晶体转变的开始温度 T_g 叫做玻璃化温度，它与熔点 T_m 之比 $T_g/T_m \approx 2/3$ [如图 2.21(d) 所示]。

橡胶和聚乙烯等链状高分子、以 SiO_2 为基元的网孔状结构的硅酸盐几乎都是非晶相。元素之中，能成为非晶相的有 S, Se、C 等。S 和 Se 是链状，C（石墨）则是网孔状分子无规则排列形成的非晶相。将水蒸气急冷到 110K 可以得到 H_2O 的非晶相，但对其性质现在还不清楚。

最后从参考文献 [2] 借用一个下面的例题进行讨论。

[例题 2.14] n 个长度为 a 的单元如图 2.22(a) 所示的样子联结成一个链条，两个端点间的距离为 x。假设链条的关节处（图中的记号为○）可以自由地回转弯折、试求保持链条长度为 x 时的张力值。



(a) x越短熵就越大 (b) 各种物质的弹性模量

图 2.22 链状聚合物的熵弹性（空气弹簧也是熵弹性的实例不过，空气弹簧胀大时熵增大，而橡胶的情况刚好相反）

[解] 设向上的单元数为 n_+，向下的单元数为 n_-，则链条的长度为 $x=a(n_+-n_-)$。因为 $n=n_++n_-$，所以 n_+ 和 n_- 可用式（2.64）表示。

$$\left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{na+x}{2a} \\ n_- &= \frac{na-x}{2a} \end{aligned}\right\} \tag{2.64}$$

长度 x 相同而且具有相同 n_+ 和 n_- 的链条组合的微观组态数为 W，则

$$W=\frac{n!}{n_+!\cdot n_-!}$$

利用波尔兹曼公式［式（2.34)］可以求出熵值。

$$\begin{aligned} S &= k_\mathrm{B}\ln\left(\frac{n!}{n_+!\cdot n_-!}\right) \\ &= -k_\mathrm{B}\left[n_+\ln\left(\frac{n_+}{n}\right)+n_-\ln\left(\frac{n_-}{n}\right)\right] \\ &= -\frac{k_\mathrm{B}}{2a}\left[(na+x)\ln\left(\frac{na+x}{2na}\right)+(na-x)\ln\left(\frac{na-x}{2na}\right)\right] \end{aligned} \tag{2.65}$$

因为链条在关节处可以自由回转弯折，焓 H 的数值与 x 无关，所以张力 X 如式（2.66）所示，只依赖于熵项。

$$X=\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_T=-T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T=\frac{k_\mathrm{B}T}{2a}\ln\left(\frac{na+x}{na-x}\right)\approx\left(\frac{k_\mathrm{B}T}{na^2}\right)x \tag{2.66}$$

这里，使用了近似数学公式 $\ln[(1+y)/(1-y)]\approx 2y$。

如图 2.10 所示，将若干个球分配于 2 个箱中时的分配方案数 W，在均等分配时是最大的，同样，对于链条的情况，向上单元数 n_+ 和向下单元数 n_- 相等时，W 的数值是最大的，也就是熵 S 是最大的。这时链条的长度 $x=0$，可知这时的链条将尽可能地缩短其长度。这样一来，把这种为使增大熵而产生的弹性叫做“熵弹性”或“橡胶弹性”。

与此相反，金属和陶瓷的弹性是基于原子间的结合能，所以被称为“能量弹性”。两者的差别在于：①能量弹性的弹性系数要比熵弹性高出几个数量级［如图 2.22(b)所示］；②温度越高，能量弹性的弹性系数越小，而熵弹性则如式（2.66）所示，温度越高弹性系数越大。

参考文献

(1) 碓井恒丸：熱学，東京大学出版会，(1969).
(2) 久保亮五編：熱学·統計力学，裳華房，(1961).
(3) R. A. Swalin：*Thermodynamics of Solids*，John Wiley & Sons，(1961).
篠崎　襄ら共訳：固体の熱力学，コロナ社，(1965).

(4) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 5th Ed., (1976).
宇野良清ら共訳：キッテル固体物理入門（上，下），丸善，(1979).
(5) 近角聡信：强磁性体の物理，裳華房，(1978).
(6) L. Kaufman, E. V Clougherty and R. J. Weiss: Acta Metall. **11** (1963), 323.
(7) 西沢泰二：日本金属学会会報，**12** (1973), 35.
(8) 高分子学会编：高分子科学の基礎，東京化学同人，(1978).
(9) 戸田盛和，松田博嗣，樋渡保秋，和達三樹：液体の構造と性質，岩波書店，(1976).

演 练 习 题

2.1 试用 M-B 统计将平均半径为 $\bar{r}$ 的微粒子悬浮于液体中时的平衡分布写成式 (2.67) 形式。

$$\frac{n}{n_0}=\exp\left[-\frac{\frac{4}{3}\pi\bar{r}^3\cdot(\rho-\rho_0)\cdot gh}{k_B T}\right] \quad \text{[悬浊平衡公式]} \tag{2.67}$$

这里，ρ 和 ρ_0 是粒子和液体的质量密度；h 是自容器底面（或液面）算起的距离；n_0 是 $h=0$ 的粒子数量；$g(=9.80\ \text{m}\cdot\text{s}^{-2})$ 是重力加速度[如图 2.23(a)所示]。

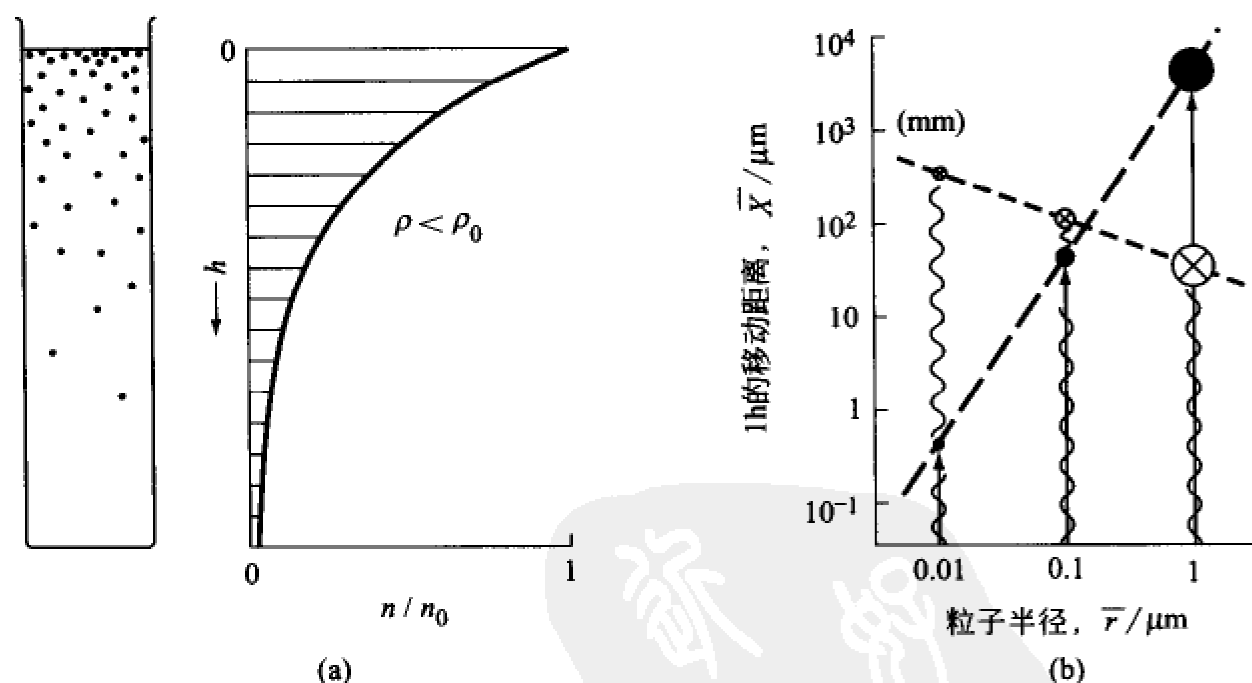


图 2.23 (a) 微粒子的悬浮平衡；
(b) 铁水中的 Al_2O_3 粒子的斯图克斯上浮（记号●）和布朗运动（记号⊗）

进一步应用式 (2.67) 计算铁水中悬浮的 Al_2O_3 等夹杂物粒子的平衡分布，此时设粒子半径 $\bar{r}$ 分别为 1 μm、0.1 μm、0.01 μm，其他各相关量的

取值为

$$T=1873\ \text{K},\ \rho=4000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3},\ \rho_0=7000\ \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}。$$

［注意事项］

微粒子上浮（或沉降）时的恒定速度按斯图克斯公式近似计算。

$$v\approx\frac{\left(\frac{4}{3}\right)\pi\bar{r}^3\cdot(\rho-\rho_0)\cdot g}{6\pi\bar{r}\eta}=\frac{\left(\frac{2}{9}\right)(\rho-\rho_0)\cdot g}{\eta}\bar{r}^2$$

［斯图克斯公式（G. Stokes，1850 年）］

这里，η 是液体的黏度系数，铁水的值为 $\eta=5.5\times10^{-3}\ \text{J}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$。

另外，微粒子因布朗运动而移动的距离按爱因斯坦公式计算。

$$\bar{X}\approx\left(\frac{k_\text{B}T}{3\pi\bar{r}\eta}\cdot t\right)^{\frac{1}{2}}\quad［爱因斯坦公式，1905 年］$$

$\bar{r}<1\ \mu\text{m}$ 时如图 2.23(b) 所示，无论是斯图克斯上浮还是布朗运动，1h 移动的距离最大也只有数毫米，因此，要达到式（2.67）所示的悬浮平衡是需要很长时间的。

2.2　试分析纯铁的 A_3 点相变温度在引入磁场中时将发生下述哪一种变化？①上升、②下降、③不变，并叙述其理由。

2.3　试了解有关液晶（liquid crystal）的下述事项：

①液晶是固相还是液相？②液晶→液体的相变是与一般熔化同类型的一级相变，还是与磁性转变同类型的二级相变？③液晶是稳定相还是亚稳相？

2.4　将非晶体加热时所发生的“晶化”是一级相变还是二级相变？



备忘之页（2）

通过超高压“合成”金刚石

布利兹曼（P. W. Bridgman，1881～1961 年）在超高压科学技术的进步上曾付出巨大的努力。他通过对水施加 10^9 Pa 以上的高压，发明了制备不同于通常的冰（Ⅰ）而且比水重、在室温也不熔化的冰（Ⅵ）的方法[如图 2(a)所示]。他还进一步选择了将石墨变成金刚石的目标，设计了一种独特的铁砧型高压装置的方案，但由于石墨的加压相变所需要的压力要在 10^{10} Pa 以上，而且必须加热到 3000K 以上的高温，金刚石晶体才能形核[如图 2(b)所示]，因此，研究遇阻难行。后来的结果是由美国 GE 公司等开发出的一种溶剂法，终于在 1955 年合成出金刚石。

所谓溶剂法是将石墨溶入金属 M（M＝Ni、Fe 等）中，再以金刚石的形式结晶出来。这里，将原子活动迅速的液相作为制备的媒体是取得成功的关键所在[如图 2(c)所示]。

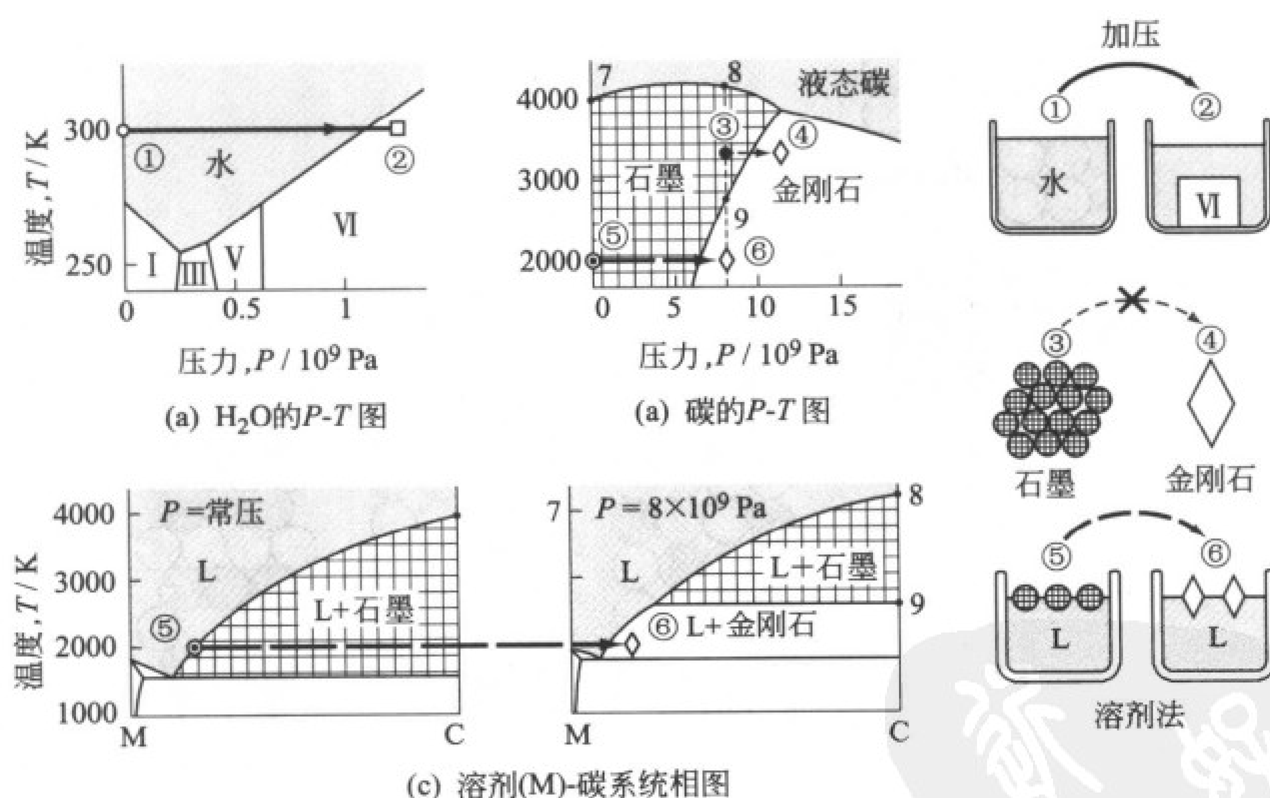


图 2　(a)，(b) 根据 P-T 图，H_2O 和碳在超高压下都将发生相变，但是，石墨中的 C 原子在 3000K 的扩散系数也只有 $10^{-15}\ m^2 \cdot s^{-1}$，所以直接转变成金刚石是很困难的。(c) 换个思路，液体金属在 2000 K 的扩散系数已达 $10^{-8}\ m \cdot s^{-1}$，可以用来实现金刚石的生成和长大。

3 溶体的热力学

过去认为不能混合在一起的金属与氧化物，近年来由于溅射、机械合金化等新技术的应用已使这种配对的“混合”也成为可能，而且材料的新种类也一个接一个地被创造出来。为理解这种“混合出来的物质”的本质，本章的“溶体理论”的思想是很重要的。这虽然是一些经典的理论，但是对于21世纪的材料科学仍然还会继续起着不可缺少的作用。

3.1 溶体、混合体、化合物

3.1.1 原子-分子的混合方式

很多材料都是把不同的物质溶合在一起，或混合在一起而开发出来的。把物质“混合”起来制成的材料可以大致分成溶体、混合体和化合物 3 个类别（如图 3.1 所示）。

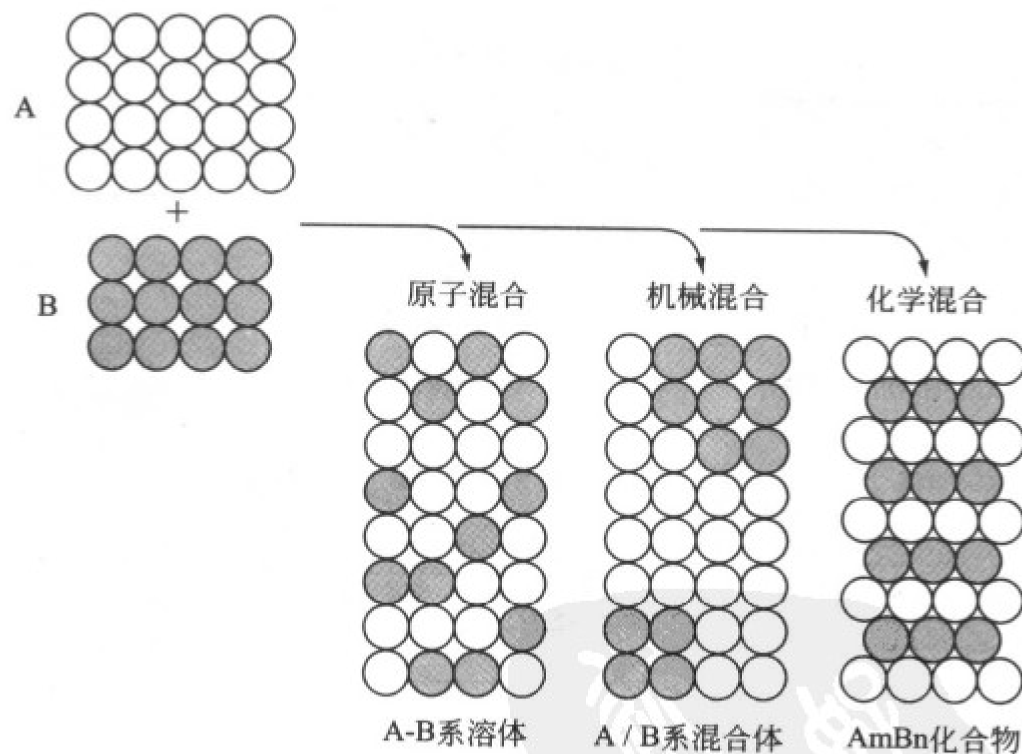


图 3.1 不同物质“相互混合”的基本样式

“溶体”是原子或分子近乎均匀地混合在一起而成的物质，液体时称为溶液，固体时称为固溶体。

“混合体”是原子或分子的集团（＝相）机械地混合在一起而成的物质，

液相中分散着另一种液相粒子的乳化液被称作液/液混合体。液相中分散着另一种固相粒子的胶质液体被称作固/液混合体。晶体中分散着另一种晶体粒子的合金被称作固/固混合体。

“化合物”是原子或分子按特定的整数比，并以化学方式结合而成的物质。NaCl这样的离子晶体、SiC等共价键晶体是其代表性实例。金属元素之间以整数比结合起来的化合物（Al_2Cu等）被称作金属间化合物，近年来出现了很多具有特异性质的品种。不过，也经常有构成原子比例并不为整数的情况，CsCl型结构的 $Ni_{1-x}Al_x$（x＝0.3～0.6）就是一个代表性实例，可称之为“非化学计量比化合物”。这种化合物从原子间的结合方式来看，是“化合物”；但从物质混合方式而言也可以看作是一种“溶体”。

3.1.2 组元、系统、成分坐标

通过“混合”而成的物质的构成要素叫做“组元”。不过组元并不一定是元素，例如，水和乙醇的溶液的组元是 H_2O、C_2H_5OH，而不是H、O、C，这是因为，H_2O 分子和 C_2H_5OH 分子只要不受到类似电解这样的特殊处理，是不能分解成为组成它们的元素的。

由2个组元A，B组成的2组元系（称二元系）的成分表示在图3.2(a)中。将成分轴的全长作为1（或100)，两个端点分别为组元A和B。A和B两个组元的分数（或百分数）用一个成分点（记号为◉）表示，它的位置对全长的分割对应于组元的分数。

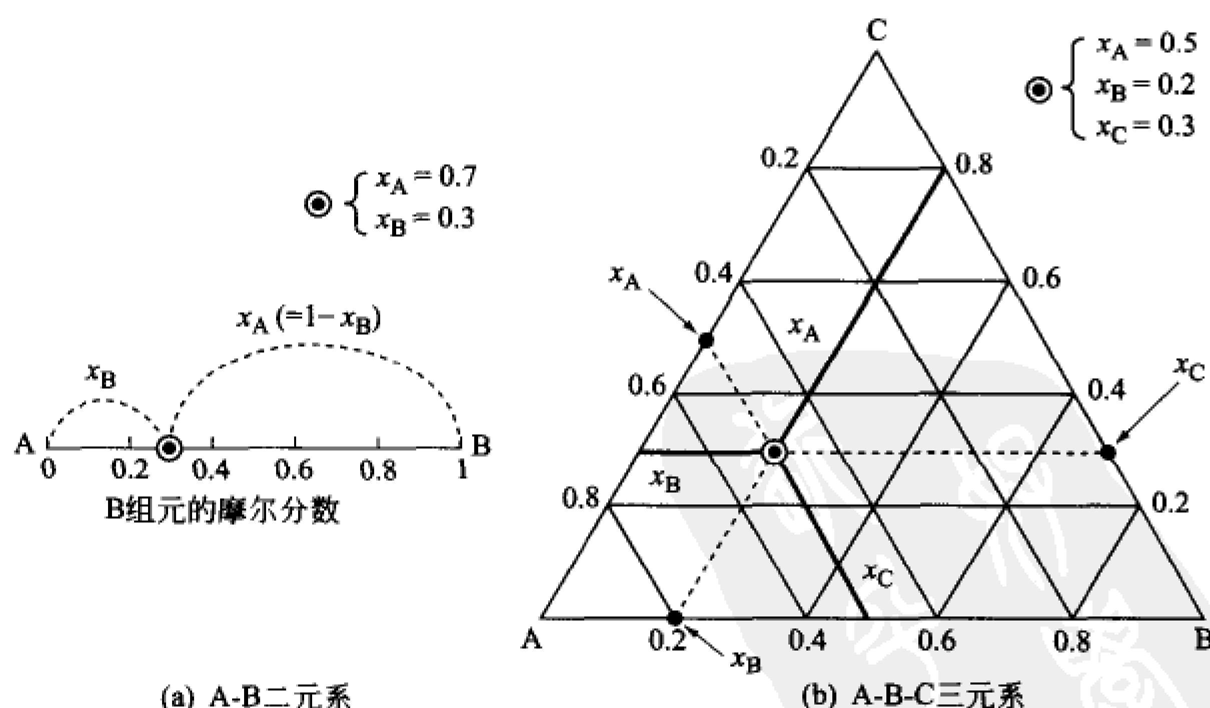


图3.2 二元系和三元系的成分表示方法

（对于四元系采用正四面体来表示成分）

A-B-C 3 组元系（称三元系）的情况如图 3.2(b) 所示，以浓度三角形各边的长度为 1（或 100），从成分点（记号为⊙）画出的与各边平行的线段对应于各组元的分数（或百分数）。

3.1.3 溶体和混合体的熵

为了理解“混合方式”的差别，让我们来考察下面两个由“固溶”和“分散”所带来的熵变的例题。

［例题 3.1］ 将 N_A 个 A 原子和 N_B 个 B 原子混合起来，随机地配置在 $N(=N_A+N_B)$ 个晶格结点上，试求出这样构成的固溶体的微观组态总数，并利用波尔兹曼公式［式(2.34)］导出因混合带来的熵变。

［解］ 把从第 1 号开始一直到第 N_B 号的 B 原子随机地配置在 N 个晶格结点上的配置方案数为

$$N(N-1)\cdots(N-N_B+1)=\frac{N!}{(N-N_B)!}$$

但是，B 原子本来是无法区分的，B 原子的排列总数是 $N_B!$，前面的配置方案数除以 $N_B!$ 才是真正的配置方案数，可用式 (3.1) 表示（如图 3.3 所示）。

$$W_{配置}^{A\text{-}B}=\frac{N!}{(N-N_B)!\ N_B!}=\frac{N!}{N_A!\ N_B!} \tag{3.1}$$

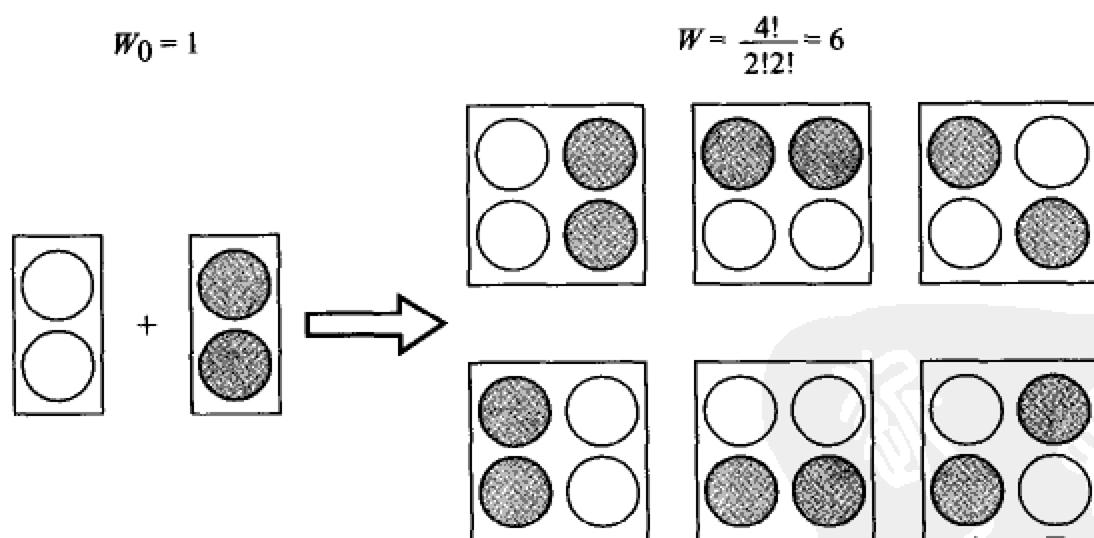


图 3.3 总计 4 个球，黑白各 2 个，其排布方式因混合而增加至 6 倍

这里，因为 A 原子只填充没有配置 B 原子的晶格结点，所以没有必要考虑 A 原子的配置方案。

混合之前的微观组态数 W_0 就是只考虑同种原子的配置方案，因此配置方案只有 1 种，即 $W_0=1$。这样一来，根据式（2.34），由混合引起的熵变便可以表示成下面的形式。

$$\begin{aligned}\Delta S_{混合}^{A\text{-}B} &= k_B \ln W_{配置}^{A\text{-}B} - k_B \ln W_0 \\ &= k_B \ln \frac{N!}{N_A!\, N_B!} \\ &= -k_B N\left[\left(\frac{N_A}{N}\right)\ln\left(\frac{N_A}{N}\right)+\left(\frac{N_B}{N}\right)\ln\left(\frac{N_B}{N}\right)\right]\end{aligned} \tag{3.2}$$

上面的推导中，利用了斯特令近似公式 $\ln N! \approx N\ln N - N$。

若 A、B 原子的总量为1 mol，则 N 为阿伏伽德罗常数，$k_B \cdot N = R$（气体常数），A、B 原子的分数为 $x_A = N_A/N$ 和 $x_B = N_B/N$。

$$\Delta S_{混合}^{A\text{-}B} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{3.3}$$

将式（3.3）加以普适化，可得到 n 种原子随机混合时的混合熵。

$$\Delta S_{混合} = -R\left(\sum_{i=1}^{n} x_i \ln x_i\right) \tag{3.4}$$

图 3.4 给出了根据前节所述的成分表示法图示的混合熵。因为式（3.3）、式（3.4）两个表达式中的括弧（）内的数值是负的，所以 $\Delta S_{混合} \geqslant 0$。另外，

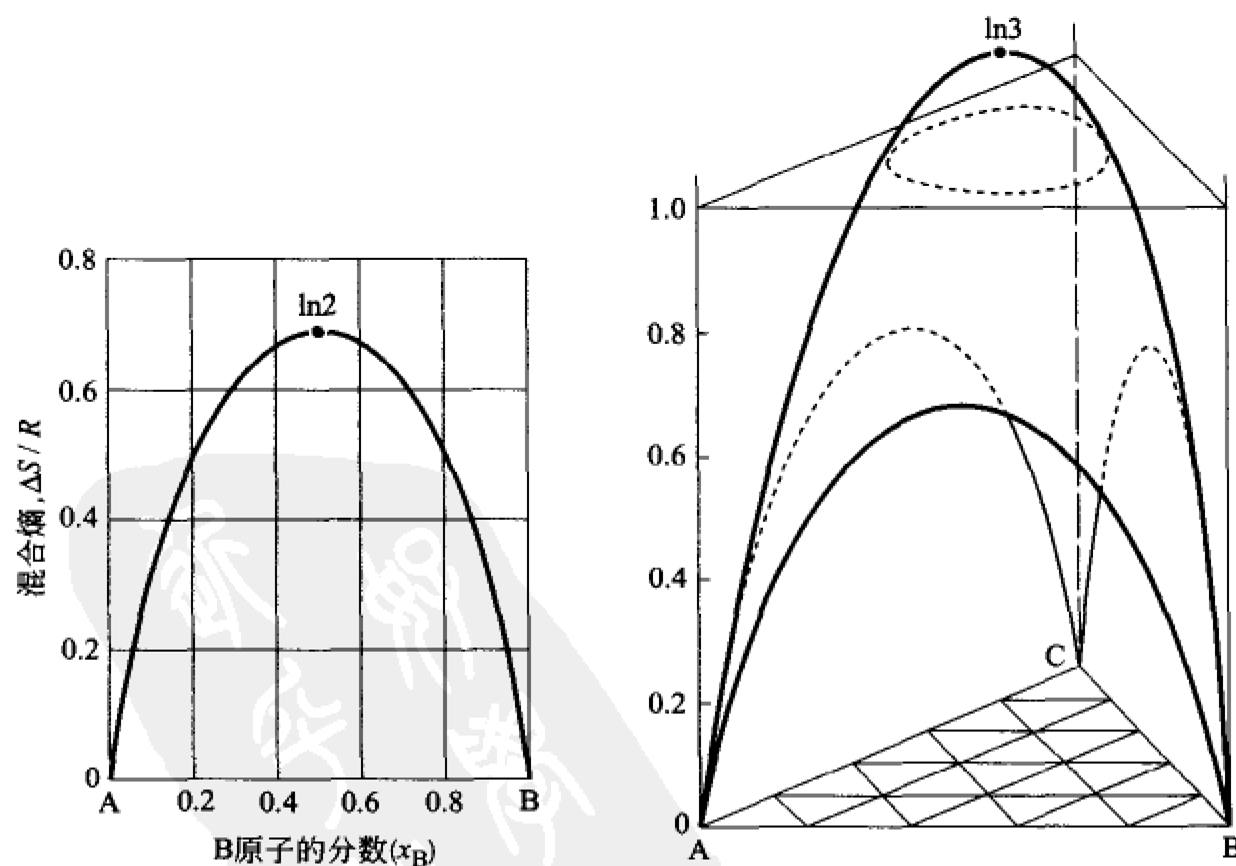


图 3.4　A-B 二元系和 A-B-C 三元系随机混和溶体的混合熵

混合熵数值的大小是可以与晶体熔化成液体时的熔化熵 ΔS_m [式 (2.20)] 相比拟的。这一事实在某种意义上说明，"溶解"与"熔化"是两种近乎同等程度规模的状态变化。

但是，假如"混合"不是发生在原子-分子的尺度，而是发生在原子集团（即粒子）尺度的话，混合熵变将会非常小，关于这一点将在下面的例题中了解到。

[例题 3.2] 试计算在 A（原子）晶体中分散着 n 个 B 原子结合成的粒状集团 Bn 时的微观组态数，并计算由分散粒子所带来的熵增加 [图 3.5(a)]。

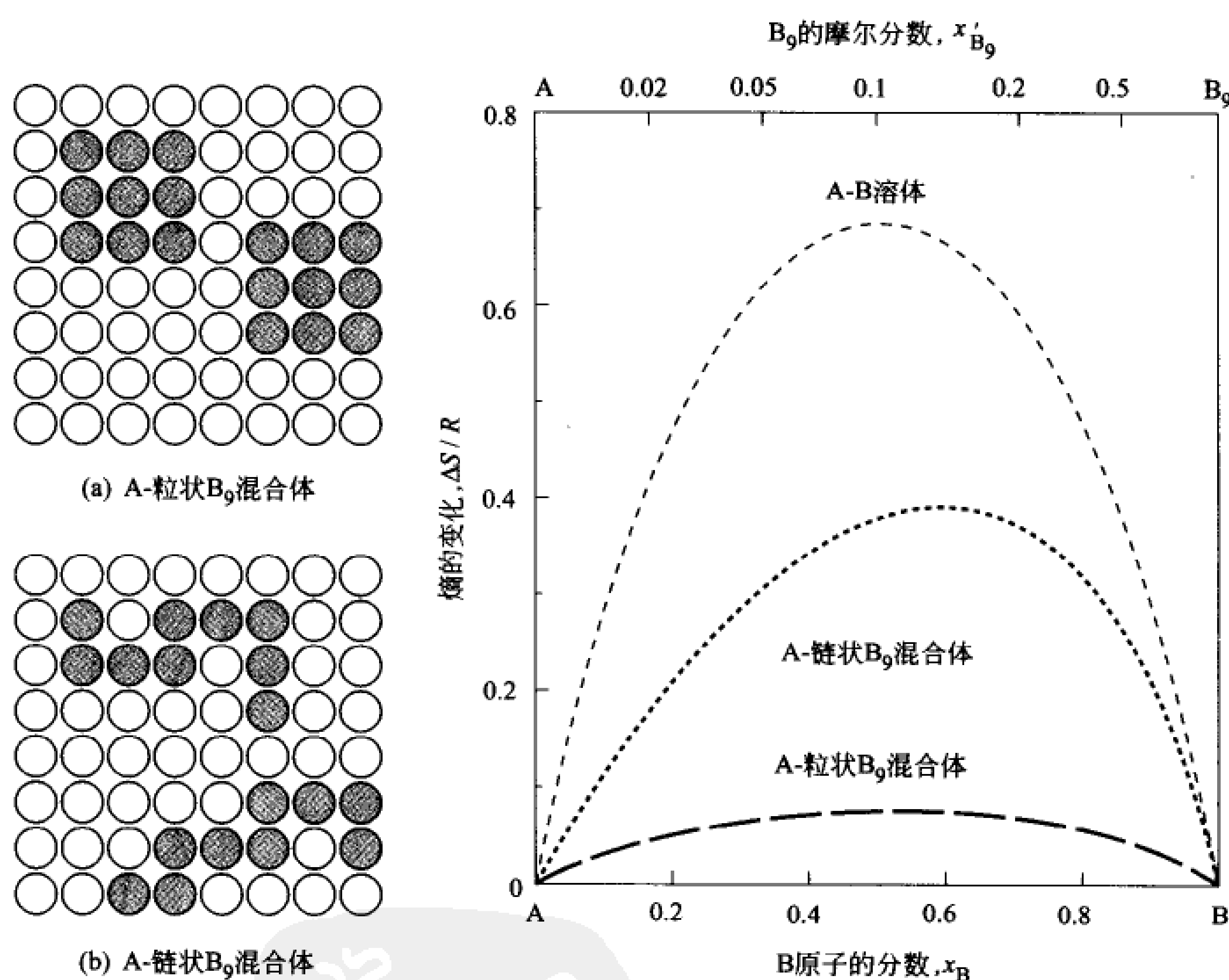


图 3.5 在 A 晶体中"混入"由 9 个 B 原子组成的"结合体 B_9"时的混合熵 [A、B 两种原子的总量是 1mol；(b) 混入链状 B_9 时的混合熵，可由演练习题 3.3 中的式 (3.67) 表示]

[解] 总个数为 $N(=N_A+nN_B)$ 的晶格结点上随机地配置 N_B 个 Bn 粒子的配置方案数可以这样理解：每配置 1 个粒子就等于消灭了 n 个结点位置。

$$W_{配置}^{A\text{-}Bn} \approx \frac{N\cdot(N-n)\cdots[N-n(N_B-1)]}{N_B!}$$
$$= \frac{n^{N_B}\cdot\left(\frac{N}{n}\right)!}{\left[\frac{(N-nN_B)}{n}\right]!N_B!} \tag{3.5}$$

这里，如果要考虑粒子之间有可能重合的话，那将会变得非常复杂，因而忽略了这种可能。另外，A 原子只填充 Bn 粒子剩余的位置，所以和前一个例题一样，不必考虑 A 原子的配置方案数。

式（3-5）中 $N_A \to 0$，即 $N \to nN_B$ 时的配置方案数 $(W_{配置}^{A\text{-}Bn})_{N_A\to 0} = n^{N_B}$，可以认为是相当于混合前只配置 Bn 粒子时的配置方案数 W_0，所以 A 晶体中分散 Bn 粒子的熵变可按式（3.6）近似处理。

$$\Delta S_{分散}^{A\text{-}Bn} \approx k_B \ln W_{配置}^{A\text{-}Bn} - k_B \ln W_0$$
$$= -k_B\left(\frac{N}{n}\right)\left[\left(\frac{N_A}{N}\right)\ln\left(\frac{N_A}{N}\right)+\left(\frac{nN_B}{N}\right)\ln\left(\frac{nN_B}{N}\right)\right] \tag{3.6}$$

若 A 原子和 B 原子的总量为 1mol，则 $N(=N_A+nN_B)$ 为阿伏伽德罗常数，$k_B N = R$，而且 $N_A/N = x_A$，$nN_B/N = x_B$，所以，式（3.6）可以整理成式（3.7）的形式。

$$\Delta S_{分散}^{A\text{-}Bn} \approx -\frac{1}{n}R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \tag{3.7}$$

即使直径为1 nm的微小粒子，其构成原子数也达 $n \approx 10^2$，所以粒子分散所带来的熵变与原子尺度的混合熵［式（3.3）］相比，是小得可以忽略不计的。

但是，如果 Bn 是图 3.5(b) 所示的链状结构的话，这时混合熵变值较大，所以这种溶体的情况必须考虑。高分子溶体的情况就是一个很好的例子。弗洛里（P. J. Flory）对此进行了热力学解析［参照演练习题 3.3，式（3.67)］。

3.2 正规溶体模型的自由能近似[1-5]

如在第 2 章里学习过的那样，纯物质的自由能 G 是被分成焓项 H 和熵项（$-TS$）来加以考察的。溶体的情况也是如此，如果把自由能分解成表示溶体中原子间结合强度的焓项和表示溶体无序性的熵项是很容易理解的。在这里先来考察一下最基本的正规溶体近似❶。

❶ 正规溶体这一名称是由希尔德波兰得（J. H. Hildebrand，1929 年）从实验化学的角度提出来的，其定义等请参照第 3 章 3.2.4 有关内容。

3.2.1 最近邻假设和随机分布假设（B-W-G模型的基本假设）

① 最近邻假设　假设晶体中原子之间的作用力只存在于最近邻原子之间，而与次近邻及更远原子之间的相互作用可以被省略掉。

② 随机分布假设　假设在晶格结点上A、B原子的存在概率与近邻原子的种类无关，等于平均浓度 x_A，x_B；另外，假设A、B原子热振动能的分布也与另一组元原子的存在没有关系。

这一模型是为了分析固溶体中存在的有序化现象而由布拉格、威廉姆斯、高尔斯基提出来的，所以称为B-W-G模型（参照第7章　有序化的热力学）。这是一个非常简单的模型，所以轻视它的也不乏其人，但是该模型能够将实际溶体的最基本的特性明快地体现出来，而且人们不应忘记，正是以这个模型为出发点，才研究开发出了各种更为精致的理论。

3.2.2 固溶体焓的B-W-G近似

在A-B二元系置换型固溶体（α 相）中最近邻原子对只有A-A、B-B、A-B等3种。对应于这些原子对的结合能是 ε_{AA}、ε_{BB}、ε_{AB}（结合越强，其值越负）。另外，各类原子对的总数为 P_{AA}、P_{BB}、P_{AB}，而焓是原子对能量的总和，所以可以用式（3.8）表示。

$$H^{\alpha}=\varepsilon_{AA}\cdot P_{AA}+\varepsilon_{BB}\cdot P_{BB}+\varepsilon_{AB}\cdot P_{AB} \tag{3.8}$$

包围一个原子的最近邻位置的数目，也就是配位数记作 z，如图3.6所示，对于fcc和hcp晶体而言，$z=12$；而bcc晶体，$z=8$。根据随机分布假设，z 个最近邻中有A原子 zx_A 个，有B原子 zx_B 个，所以各种原子对的数目为

$$\left.\begin{aligned}
P_{AA}&=N_A\cdot zx_A\times\frac{1}{2}=\frac{zN}{2}x_A^2=\frac{zN}{2}(x_A-x_Ax_B)\\
P_{BB}&=N_B\cdot zx_B\times\frac{1}{2}=\frac{zN}{2}x_B^2=\frac{zN}{2}(x_B-x_Ax_B)\\
P_{AB}&=N_A\cdot zx_B=zNx_Ax_B
\end{aligned}\right\} \tag{3.9}$$

这里，使用了 $x^2=x-x(1-x)$ 的关系式。另外，在求 P_{AA} 和 P_{BB} 时乘以1/2的原因是同一A-A和B-B对已被重复计算了的缘故。

由式（3.8）、式（3.9）可以得到 α 相焓的近似表达式如下。

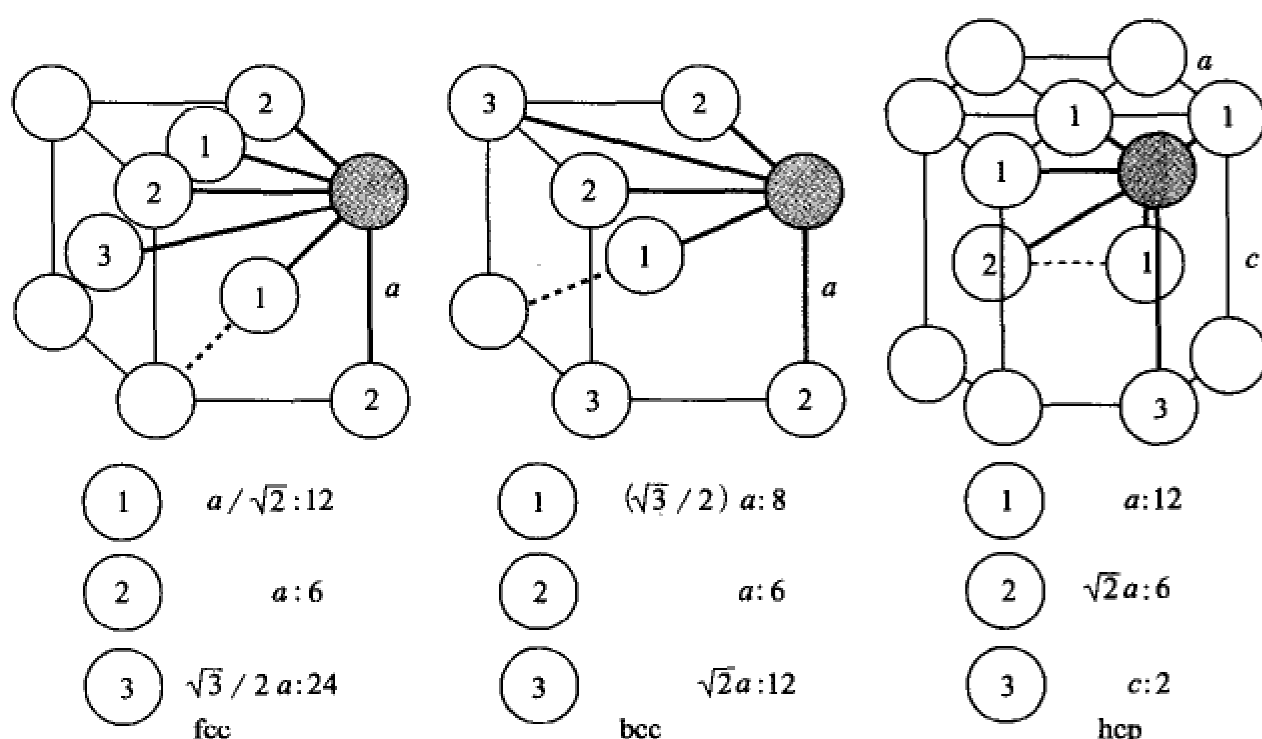


图 3.6 fcc、bcc、hcp 结构晶体的第 1、2、3 近邻原子的距离和个数；bcc 结构还有一种配位数 $z=14$ 的计算方法：最近邻原子 8 个加上次近邻原子 6 个

$$H^{\alpha}=\frac{zN}{2}\varepsilon_{AA}\cdot x_A+\frac{zN}{2}\varepsilon_{BB}\cdot x_B+zN\left(\varepsilon_{AB}-\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right)x_A x_B$$
$$={}^0H_A^{\alpha}\cdot x_A+{}^0H_B^{\alpha}\cdot x_B+\Omega_{AB}^{\alpha}\cdot x_A x_B \quad (3.10)$$

［组元原子焓的总和］［由混合生成的焓］

这里，${}^0H_A^{\alpha}(=zN\varepsilon_{AA}/2)$ 和${}^0H_B^{\alpha}(=zN\varepsilon_{BB}/2)$ 是晶体 A 和晶体 B 的焓。另外

$$\Omega_{AB}^{\alpha}=zN\left(\varepsilon_{AB}-\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}\right) \quad (3.11)$$

可以称为相互作用参数，如果 A 与 B 相互吸引时，$\varepsilon_{AB}<\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}}{2}$，$\Omega_{AB}^{\alpha}<0$，相反地，如果 A 与 B 相互排斥时，$\Omega_{AB}^{\alpha}>0$。

这样，式（3.10）中的第 3 项 $\Omega_{AB}^{\alpha}\cdot x_A\cdot x_B$ 就被称为混合焓[1]。

图 3.7 中给出了 Al-X 和 Fe-X 系的液相的相互作用参数 Ω_{AB}^{L}，这是 A. R. Miedema 研究组的推测结果。周期表中央处的过渡金属向 Fe 和 Al 中均容易溶入，$\Omega^{L}<0$，但处于周期表左端的碱金属（Na、K 等）和处于右端

[1] 水与酒精混合时会有“发热”现象。根据式（2.26），ΔQ(体系→浴炉)>0 的时候，$\Delta H_{体系}<0$，所以“发热”时混合焓是负的，水分子与酒精分子是相互吸引的，这意味着能够很容易混合。

的类金属（Bi、Sb 等）$\Omega^L>0$，是难于溶入的。

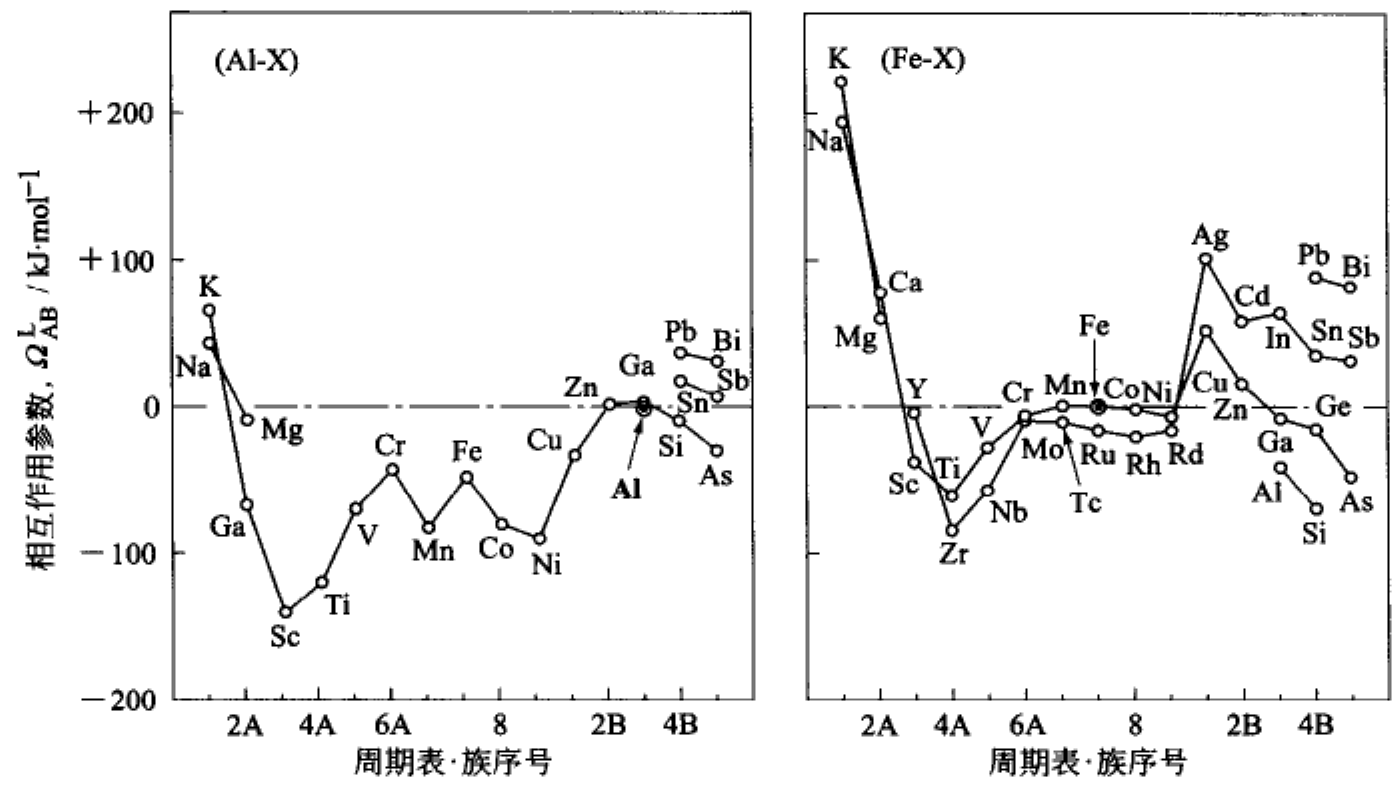


图 3.7　Al-X 系和 Fe-X 系的液相相互作用参数的推测值

（A. K. Niessen et al；CALPHAD，1983；7：51 选萃）

［**例题 3.3**］　试根据 B-W-G 模型，推导出 A-B-C 三元系固溶体焓的表达式将如下面的式（3.12）所示。

$$H^{\alpha}={}^{0}H_{A}^{\alpha}\cdot x_{A}+{}^{0}H_{B}^{\alpha}\cdot x_{B}+{}^{0}H_{C}^{\alpha}\cdot x_{C}$$
$$+\Omega_{AB}^{\alpha}\cdot x_{A}x_{B}+\Omega_{AC}^{\alpha}\cdot x_{A}x_{C}+\Omega_{BC}^{\alpha}\cdot x_{B}x_{C} \tag{3.12}$$

这里，Ω_{AC}^{α} 和 Ω_{BC}^{α} 是 A-C 系和 B-C 系的相互作用系数。

［**解**］　由 A、B、C 3 个组元构成的固溶体的最近邻原子对有 A-A、B-B、C-C、A-B、B-C、C-A 等 6 种。作为例子，这里按随机分布假设计算 A-A 对和 B-C 对的总数如下。

$$P_{AA}=N_{A}\cdot zx_{A}\cdot\frac{1}{2}=\frac{zN}{2}x_{A}^{2}$$
$$=\frac{zN}{2}(x_{A}-x_{A}x_{B}-x_{A}x_{C})$$
$$P_{BC}=N_{B}\cdot zx_{C}=zN\cdot x_{B}x_{C}$$

B-C 系和 C-A 系的相互作用参数类比式（3.11）的模式，可以定义为下面的形式。

$$\Omega_{BC}^{\alpha}=zN\left(\varepsilon_{BC}-\frac{\varepsilon_{BB}+\varepsilon_{CC}}{2}\right)$$

$$\Omega_{AC}^{\alpha}=zN\left(\varepsilon_{AC}-\frac{\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{CC}}{2}\right)$$

这样，按照导出式（3.10）的方法，便可以得到题目中的式（3.12）。

图 3.8 所示是按式（3.10）和式（3.12）计算 A-B 二元系和 A-B-C 三元系置换式固溶体焓的实例。

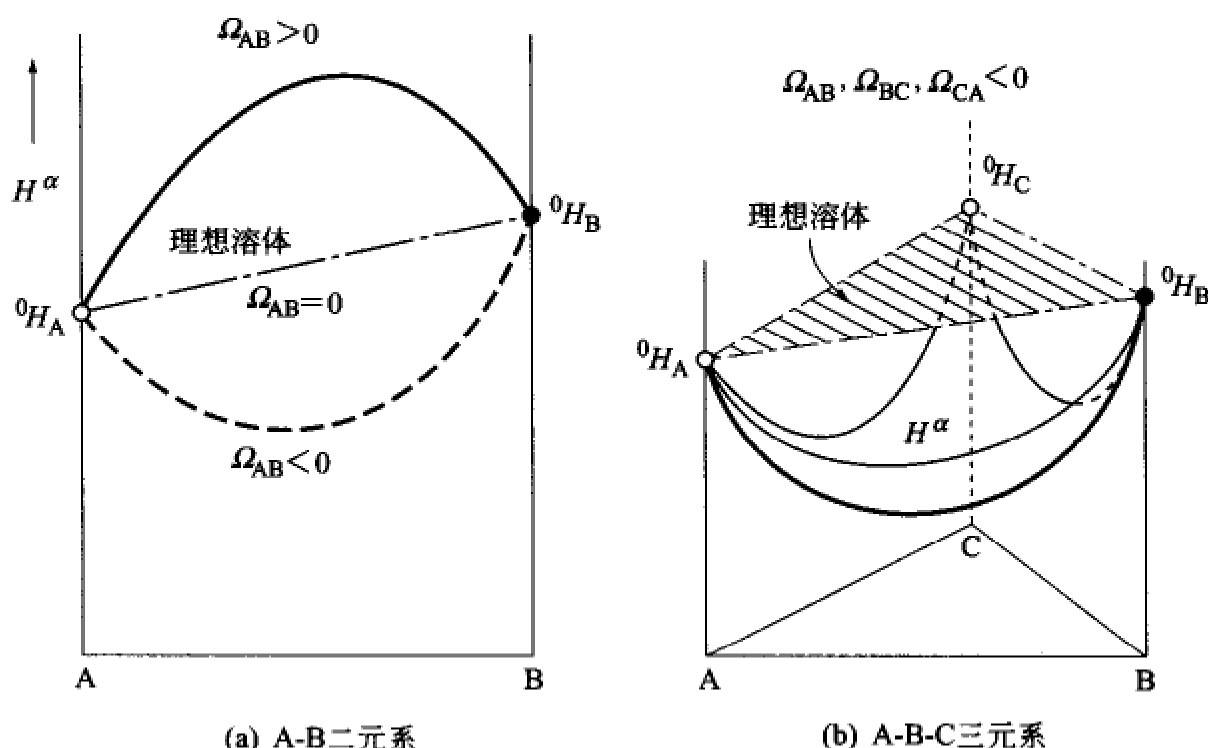


图 3.8 置换型固溶体的焓（温度和压力一定时）

3.2.3 固溶体熵的 B-W-G 近似

按照［例题 3.1］的要领可以求出 A-B 系置换式固溶体的熵 S^{α}。

首先，根据随机分布假设，N_A 个 A 原子和 N_B 个 B 原子都是随机分布的，与另一种原子的存在无关，而且，两种原子分别独立地选择各自的振动能级。这样，求解微观组态的总数 W^{α} 实际是求晶格结点位置的配置和热振动能级选择等独立事件之间的关系，应该表示成如下形式的 3 项乘积。

$$\begin{bmatrix}\alpha\text{ 固溶体的}\\ \text{微观组态}\\ \text{总数 } W^{\alpha}\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\text{A 原子热振动}\\ \text{的微观状态}\\ \text{总数 } W_A\end{bmatrix}^{N_A}\times\begin{bmatrix}\text{B 原子热振动}\\ \text{的微观状态}\\ \text{总数 } W_B\end{bmatrix}^{N_B}\times\begin{bmatrix}\text{A、B 原子}\\ \text{混合方案}\\ \text{总数 } W_{\text{配置}}^{\text{A-B}}\end{bmatrix} \tag{3.13}$$

因此，α 固溶体的熵可以按式（3.14）进行近似处理。

$$
\begin{aligned}
S^{\alpha} &= k_{B}\ln(W_{A})^{N_{A}} + k_{B}\ln(W_{B})^{N_{B}} + k_{B}\ln W_{配置}^{A\text{-}B} \\
&= {}^{0}S_{A}^{\alpha}\cdot x_{A} + {}^{0}S_{B}^{\alpha}\cdot x_{B} + \Delta S_{混合}^{A\text{-}B} \\
&= {}^{0}S_{A}^{\alpha}\cdot x_{A} + {}^{0}S_{B}^{\alpha}\cdot x_{B} - R(x_{A}\ln x_{A} + x_{B}\ln x_{B})
\end{aligned} \tag{3.14}
$$

这里，${}^{0}S_{A}^{\alpha}(=k_{B}N\ln W_{A})$ 和${}^{0}S_{B}^{\alpha}(=k_{B}N\ln W_{B})$ 是 1 molA 晶体和 B 晶体的热振动熵（参照 2.3.2 节）。

3.2.4 固溶体自由能的 B-W-G 近似

由上述的式（3.10）和式（3.14）可以得到 A-B 二元系置换式固溶体的自由能的近似表达式如下。

$$
\begin{aligned}
G^{\alpha} &= H^{\alpha} - TS^{\alpha} \\
&= {}^{0}G_{A}^{\alpha}\cdot x_{A} + {}^{0}G_{B}^{\alpha}\cdot x_{B} && [\text{组元原子自由能的总和}] \\
&\quad + \Omega_{AB}^{\alpha}\cdot x_{A}x_{B} && [\text{混合焓项}] \\
&\quad + RT(x_{A}\ln x_{A} + x_{B}\ln x_{B}) && [\text{混合熵项}]
\end{aligned} \tag{3.15}
$$

这里，${}^{0}G_{A}^{\alpha}(={}^{0}H_{A}^{\alpha} - T^{0}S_{A}^{\alpha})$ 和${}^{0}G_{B}^{\alpha}(={}^{0}H_{B}^{\alpha} - T^{0}S_{B}^{\alpha})$ 是 1 mol A 晶体和 B 晶体的自由能。

将上式扩展到 n 元系的置换式固溶体，可以得到描述其自由能的B-W-G近似表达式如下。

$$
\begin{aligned}
G^{\alpha} &= \sum_{i=1}^{n}{}^{0}G_{i}^{\alpha}\cdot x_{i} && [\text{组元自由能项}] \\
&\quad + \sum_{i,j}\Omega_{ij}^{\alpha}\cdot x_{i}x_{j} && [\text{混合焓项}] \\
&\quad + RT\sum_{i=1}^{n}x_{i}\ln x_{i} && [\text{混合熵项}]
\end{aligned} \tag{3.16}
$$

组元原子之间并不存在特别的相互作用时，即 $\Omega=0$ 时，这样的溶体一般被称为理想溶体。自由能可以用式（3.17）表示。

$$
[G]^{理想} = \sum_{i=1}^{n}{}^{0}G_{i}\cdot x_{i} + RT\sum_{i=1}^{n}x_{i}\ln x_{i} \tag{3.17}
$$

以理想溶体为基准，式（3.16）也可以表示成下面的形式。

$$
\begin{aligned}
[G]^{正规} &= [G]^{理想} \\
&\quad + \sum_{i,j}\Omega_{ij}\cdot x_{i}x_{j} \quad [\text{过剩自由能项}]
\end{aligned} \tag{3.18}
$$

式（3.18）右边第2项为过剩自由能项。在 $[G]^{理想}$ 的基础上再加上由各组元浓度积 $x_i x_j$ 所构成的过剩自由能项，所得到的自由能近似处理叫做正规溶体近似。自由能可以这样描述的溶体叫做正规溶体❶。

图3.9中给出了根据式（3.15）计算的不同温度 T 的自由能曲线的实例。其中：(a) 为理想溶体（$\Omega_{AB}=0$）；(b) 为A原子与B原子相互吸引的正规溶体（$\Omega_{AB}<0$）；(c) 为A原子与B原子相互排斥的正规溶体（$\Omega_{AB}>0$）。

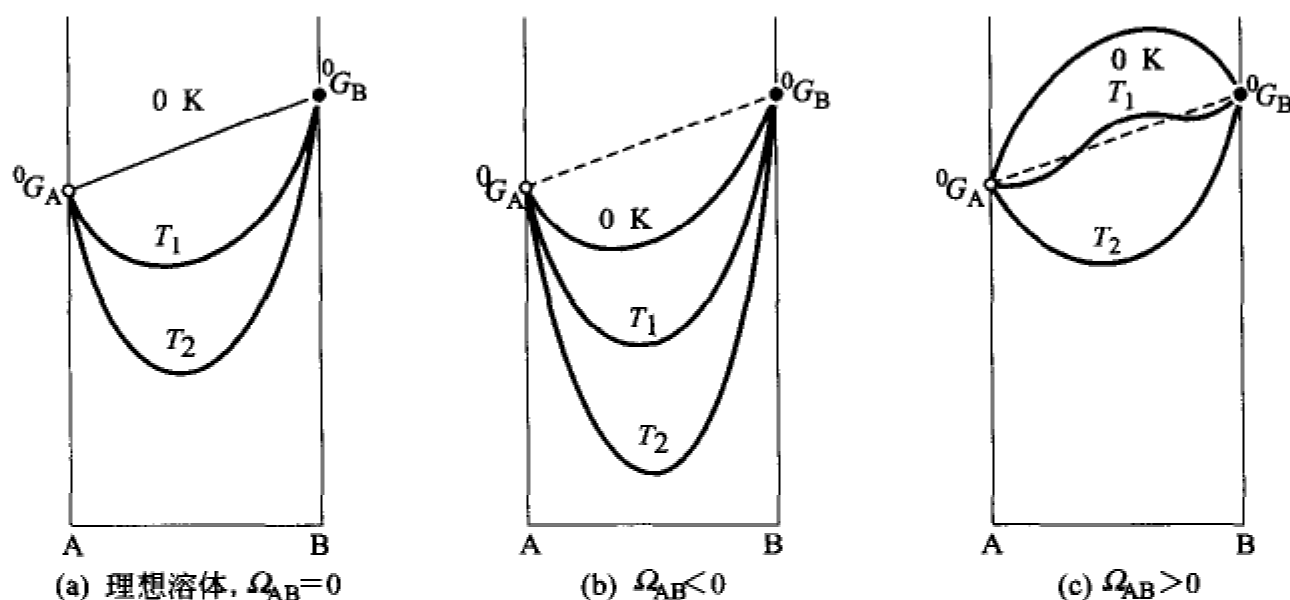


图3.9 A-B二元系的理想溶体与正规溶体的自由能曲线［（c）组的 $\Omega_{AB}>0$ 时，在 $T_C=\Omega_{AB}/2R$ 温度以下显示自由能曲线的上凸特征（参照4.4节）］

另外，在实际材料当中，于一种主要组元A中添加少量组元B和C的情况是很多的。在这种情况下，过剩自由能按下述方式描述是比较方便的。

$$[G]^{过剩}=\Omega_{AB}\cdot x_B(1-x_B)+\Omega_{AC}\cdot x_C(1-x_C)+W_{BC}\cdot x_B x_C \qquad (3.19)$$

这里，$W_{BC}(=\Omega_{BC}-\Omega_{AB}-\Omega_{AC})$ 是在以A为主体的溶体中B组元与C组元之间的相互作用参数。

3.3 亚点阵模型的自由能近似

B-W-G近似处理法就其本质而言，是A原子与B原子相互对等置换的固溶体模型，但是，即使对于像间隙式溶体或化合物溶体这种在构成原子的配置上存在特别制约的情况，只要通过亚点阵（sublattice）设计的帮助，仍然是可以适用的。这一思想是由希拉特和斯塔范森（M. Hillert，L.-I. Staffans-

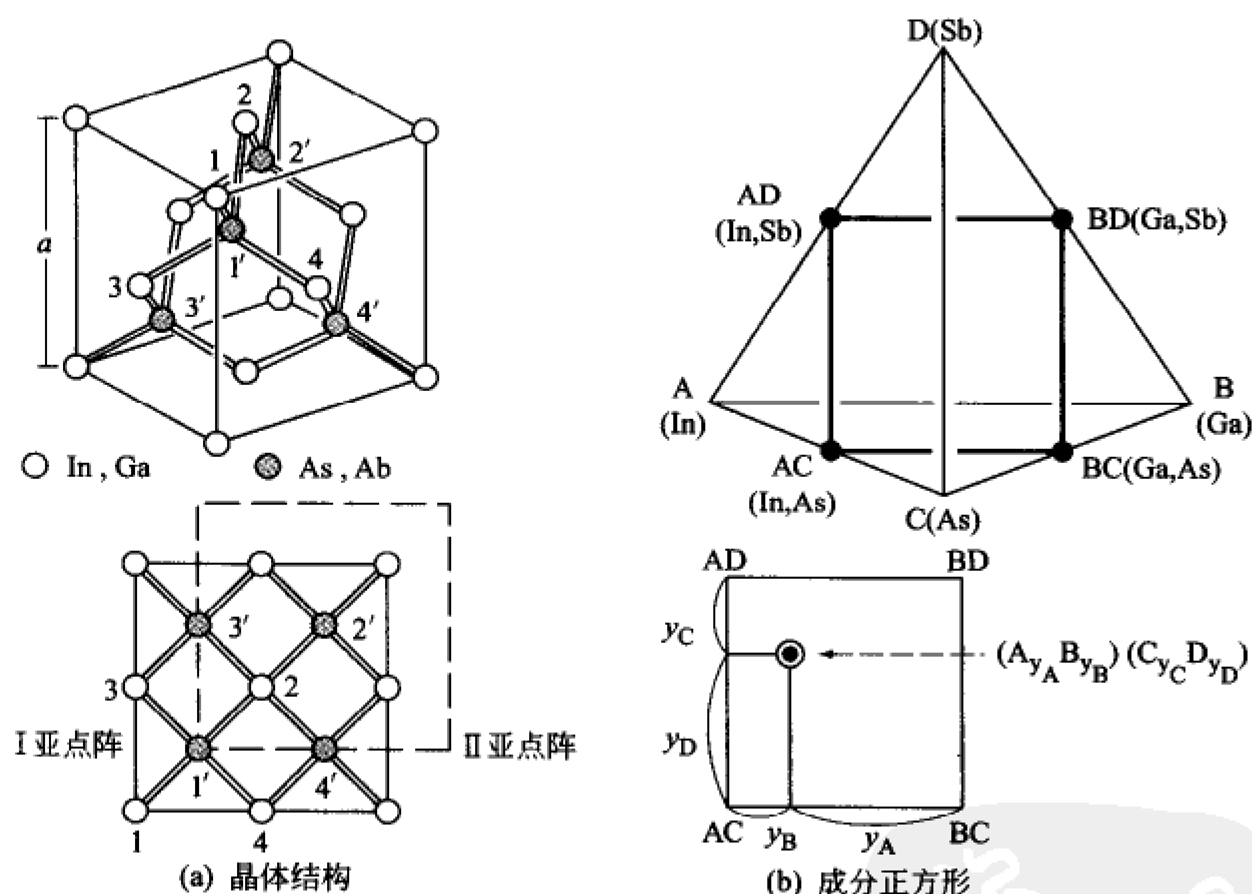
❶ 希尔德波兰得的正规溶体定义中有一个基本原则，即 Ω 是不依赖于温度和成分的常数。但是，近来一般更多采用的是放宽限制的，将 Ω 作为 T 和 x_i 的函数的“广义的”正规溶体近似方法。

son，1970 年）提出来的[6]。

3.3.1 Ⅲ-Ⅴ族化合物溶体的自由能

周期表中的 3B 族的 Al、In、Ga 与 5B 族的 P、As、Sb 以 1∶1 的比例化合成的Ⅲ-Ⅴ族化合物（例如，InAs、GaSb 等），是同族之间可以相互置换的一种互易化合物（In，Ga)(As，Sb)。

这种化合物的晶体结构是立方 ZnS 型，可看作是由图 3.10(a) 所示的那种以 1/4 个单位（晶胞立方体对角线长度）斜着错开的两个 fcc 亚点阵构成的。3B 族原子（记作○）只占据Ⅰ亚点阵，5B 族原子（记作●）只占据Ⅱ亚点阵。因此，Ⅰ亚点阵上的 A(In) 和 B(Ga) 的分数分别被记作 $y_A(=1-y_B)$ 和 y_B，Ⅱ亚点阵上的 C(As) 和 D(Sb) 的分数分别被记作 $y_C(=1-y_D)$ 和 y_D。以 y_B 和 y_D 为两个轴构成的正方形内的一个点⊙表示一个互易化合物的成分［如图 3.10(b) 所示］。



(a) 晶体结构　(b) 成分正方形

图 3.10　Ⅲ-Ⅴ族化合物溶体的晶体结构和成分正方形

(1) 焓的近似

在近邻原子数目中，●—○类 4 个，（下面记作 z'）；●—●和○—○类各 12 个（下面记作 z）。若把晶格常数记作 a，则●—○类是最近邻原子对，其距离为 $(\sqrt{3}/4)a=0.43a$。●—●和○—○类是次近邻原子对，其距离为 $(1/\sqrt{2})a=$

0.71a。下面的结合能总量是计算到次近邻为止。

首先，计算最近邻原子对的能量。最近邻原子对共4种：A-C、B-C、A-D、B-D。以A-C对的总数P_{AC}为例，根据随机分布假设，$P_{AC}=N_A z' y_C = z' N y_A y_C$。这里$N$为Ⅰ亚点阵中的结点总数。其他原子对的总数也可用同样的方法求出，最近邻（即第1近邻）原子对结合能总量H_1可用式（3.20）近似处理。

$$H_1 = z' N(\varepsilon_{AC} y_A y_C + \varepsilon_{BC} y_B y_C + \varepsilon_{AD} y_A y_D + \varepsilon_{BD} y_B y_D) \tag{3.20}$$

其次，考虑次近邻（即第2近邻）原子对○—○（A-A、B-B、A-B）和●—●（C-C、D-D、C-D）的能量。以A-A对的能量为例，这个能量将由于A-A对［见图3.10(a)中所示的1-3对］的近邻原子1′究竟是C或是D而异，所以这个能量应记作ε_{AA}^{C}或ε_{AA}^{D}。这样，根据随机分布假设，A-A对的总能量值可用式（3.21）近似处理。

$$\begin{aligned} H_2^{A\text{-}A} &= (\varepsilon_{AA}^{C}\cdot N_A \cdot z y_A y_C + \varepsilon_{AA}^{D}\cdot N_A \cdot z y_A y_D)\times\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{zN}{2}[\varepsilon_{AA}^{C} y_A (1-y_B) y_C + \varepsilon_{AA}^{D} y_A (1-y_B) y_D] \end{aligned} \tag{3.21}$$

对其他原子对也做同样的处理，可以得到次近邻原子对能量的总量。

$$\begin{aligned} H_2 = \frac{zN}{2}\{&[\varepsilon_{AA}^{C} y_A + \varepsilon_{BB}^{C} y_B + (2\varepsilon_{AB}^{C} - \varepsilon_{AA}^{C} - \varepsilon_{BB}^{C}) y_A y_B] y_C \\ &+ [\varepsilon_{AA}^{D} y_A + \varepsilon_{BB}^{D} y_B + (2\varepsilon_{AB}^{D} - \varepsilon_{AA}^{D} - \varepsilon_{BB}^{D}) y_A y_B] y_D \\ &+ [\varepsilon_{CC}^{A} y_C + \varepsilon_{DD}^{A} y_D + (2\varepsilon_{CD}^{A} - \varepsilon_{CC}^{A} - \varepsilon_{DD}^{A}) y_C y_D] y_A \\ &+ [\varepsilon_{CC}^{B} y_C + \varepsilon_{DD}^{B} y_D + (2\varepsilon_{CD}^{B} - \varepsilon_{CC}^{B} - \varepsilon_{DD}^{B}) y_C y_D] y_B\} \end{aligned} \tag{3.22}$$

将（3.20）、式（3.22）两式加以综合、整理之后，就可以得到焓H的近似表达式。

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 \\ &= H_{AC} y_A y_C + H_{BC} y_B y_C + H_{AD} y_A y_D + H_{BD} y_B y_D \quad [\text{组元化合物焓的总和}] \\ &\quad + (L_{AB}^{C} y_C + L_{AB}^{D} y_D) y_A y_B \quad [\text{Ⅰ亚点阵上的混合焓}] \\ &\quad + (L_{CD}^{A} y_A + L_{CD}^{B} y_B) y_C y_D \quad [\text{Ⅱ亚点阵上的混合焓}] \end{aligned} \tag{3.23}$$

这里以H_{AC}和L_{AB}^{C}为例，加以分析。

$$\left.\begin{aligned} H_{AC} &= z' N \varepsilon_{AC} + \frac{zN}{2}\varepsilon_{AA}^{C} + \frac{zN}{2}\varepsilon_{CC}^{A} \\ L_{AB}^{C} &= zN\left[\varepsilon_{AB}^{C} - \frac{\varepsilon_{AA}^{C} + \varepsilon_{BB}^{C}}{2}\right] \end{aligned}\right\} \tag{3.24}$$

这里，H_{AC}是对应于化合物 AC(=InAs) 1mol 的焓；L_{AB}^{C}是对应于Ⅱ亚点阵上的所有结点为 C 原子占据时，Ⅰ亚点阵上的 A-B（In-Ga）原子之间的相互作用参数。

（2）熵的近似

在 B-W-G 近似中，各组元的热振动、Ⅰ和Ⅱ两个亚点阵上的原子配置均作为独立事件来处理，因此互易化合物的微观组态总数用下面 3 项的乘积来表示。

$$\begin{bmatrix}(A,B)(C,D)\\ \text{的微观组态}\\ \text{总数 } W\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}AC,BC,AD,CD\\ \text{的热振动微观}\\ \text{状态总数}\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}\text{Ⅰ亚点阵上}\\ \text{配置 A、B 的}\\ \text{方案总数}\end{bmatrix}\times\begin{bmatrix}\text{Ⅱ亚点阵上}\\ \text{配置 C、D 的}\\ \text{方案总数}\end{bmatrix} \tag{3.25}$$

所以，熵可按 $S=k_B\ln W$ 方程得到表达式（3.26）。

$$\begin{aligned}S=&S_{AC}y_Ay_C+S_{BC}y_By_C+S_{AD}y_Ay_D+S_{BD}y_By_D \quad [\text{化合物组元熵的总和}]\\ &-R(y_A\ln y_A+y_B\ln y_B) \quad [\text{Ⅰ亚点阵上的混合熵}]\\ &-R(y_C\ln y_C+y_D\ln y_D) \quad [\text{Ⅱ亚点阵上的混合熵}]\end{aligned} \tag{3.26}$$

（3）自由能的近似

将式（3.23）和式（3.26）加以综合，可以得到自由能表达式（3.27）。

$$\begin{aligned}G=&G_{AC}y_Ay_C+G_{BC}y_By_C+G_{AD}y_Ay_D+G_{BD}y_By_D\\ &+(L_{AB}^{C}y_C+L_{AB}^{D}y_D)y_Ay_B\\ &+(L_{CD}^{A}y_A+L_{CD}^{B}y_B)y_Cy_D\\ &+RT(y_A\ln y_A+y_B\ln y_B+y_C\ln y_C+y_D\ln y_D)\end{aligned} \tag{3.27}$$

这里，$G_{AC}(=H_{AC}-TS_{AC})$ 对应于 1 mol 化合物组元 AC（2 mol 的组元原子）的自由能，余此类推。

如果将式（3.27）普适化，可以得到由 A_mC_n 和 B_mD_n 构成的互易化合物 $(A,B)_m(C,D)_n$ 的自由能的表达式（3.28）。

$$\begin{aligned}G=&G_{A_mC_n}y_Ay_C+G_{B_mC_n}y_By_C+G_{A_mD_n}y_Ay_D+G_{B_mD_n}y_By_D\\ &+m(L_{AB}^{C}y_C+L_{AB}^{D}y_D)y_Ay_B\\ &+n(L_{CD}^{A}y_A+L_{CD}^{B}y_B)y_Cy_D\\ &+mRT(y_A\ln y_A+y_B\ln y_B)\\ &+nRT(y_C\ln y_C+y_D\ln y_D)\end{aligned} \tag{3.28}$$

上述的式（3.27）和式（3.28）在相图热力学部分（4.4.2节）还要进一步讨论，所以这里只考察比较简单的问题。

［例题3.4］ α-Al_2O_3 和 Cr_2O_3 是属于同一种晶格类型（刚玉型）的氧化物，彼此可以连续互溶。试推导出这种互易氧化物 $(Al,Cr)_2O_3$ 的自由能表达式❶。

［解］ 互易氧化物 $(Al,Cr)_2O_3$ 的晶格可以看作是由配置着 Al 原子和 Cr 原子的亚点阵Ⅰ和只配置着 O 原子的亚点阵Ⅱ组成的，将式（3.28）中的相应符号做如下替换，就可以得到答案。

A=Al，B=Cr，C=O，$m=2$，$n=3$，$y_C=1$，$y_D=0$。

$$G=G_{Al_2O_3}\cdot y_{Al}+G_{Cr_2O_3}\cdot y_{Cr}+2L^{O}_{AlCr}\cdot y_{Al}y_{Cr}+2RT(y_{Al}\ln y_{Al}+y_{Cr}\ln y_{Cr}) \tag{3.29}$$

式（3.29）与前一节的式（3.15）的类型完全相同，这就是说可以将其当作是由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 构成的二元系溶体。这样一来，就可以把那些尽管是属于多元系却可以像二元系一样进行处理的溶体称作伪二元溶体（如图3.11所示）。

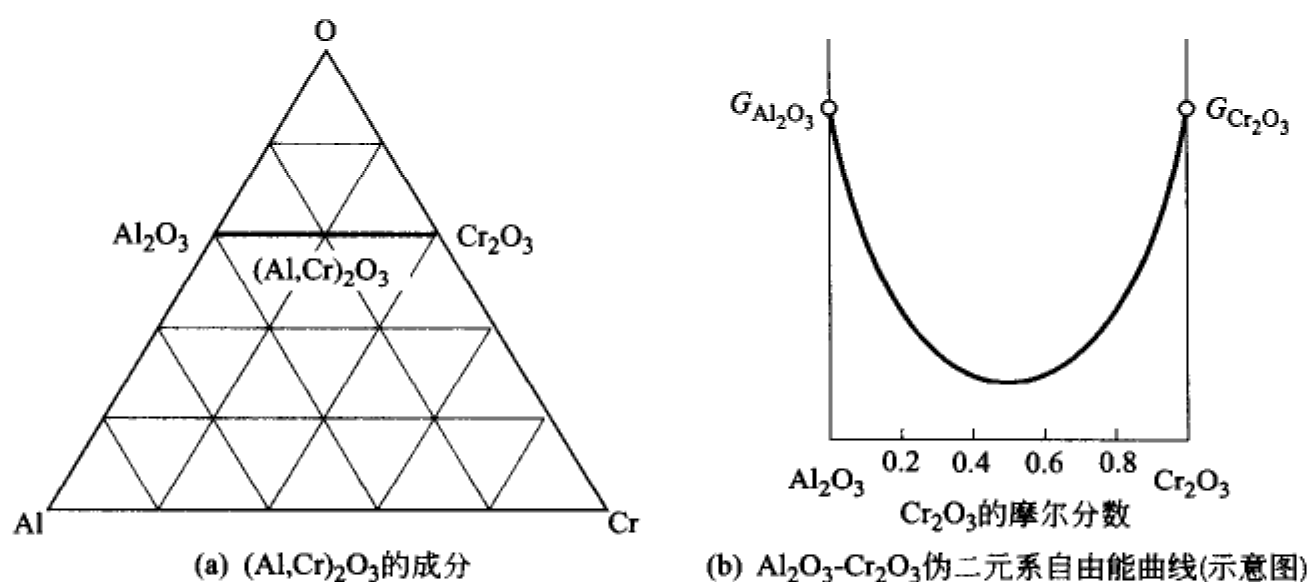


图3.11 互易氧化物 $(Al,Cr)_2O_3$ 的成分和自由能曲线

另外，式（3.29）中的 $G_{Al_2O_3}$ 和 $G_{Cr_2O_3}$ 是对应于1 mol Al_2O_3 和1 mol Cr_2O_3 的自由能。混合焓项和混合熵项中的系数2，是因为Ⅰ亚点阵是由2 mol的 Al 或 Cr 的原子所组成的缘故。

3.3.2 间隙式溶体的自由能

fcc结构的 γFe 晶体中最多可间隙式溶入2%（质量）［或10%（摩尔）］

❶ 激光发射元件红宝石晶体就是这种互易氧化物。

的碳原子 C。

这种间隙式固溶体为了纪念发现者罗伯茨·奥斯汀（W. Roberts-Austen，1897 年）而命名为“奥氏体”。间隙式固溶体也可以在 γFe-N、Ti-O、Ti-H 等二元系中的很宽的成分范围内出现，而这里主要就 γFe-C 系的情况加以考察。

这种固溶体如图 3.12(a) 所示，在 fcc 晶格的晶胞棱边的中点位置（记作•）或晶胞体心的位置（记作⊙）处可溶入碳原子 C。这些间隙位置相当于将 fcc 晶胞沿横向平移半个单位（半个晶格常数）后构成的一个点阵（如点线所示），间隙位置总数与 Fe 原子总数相等。

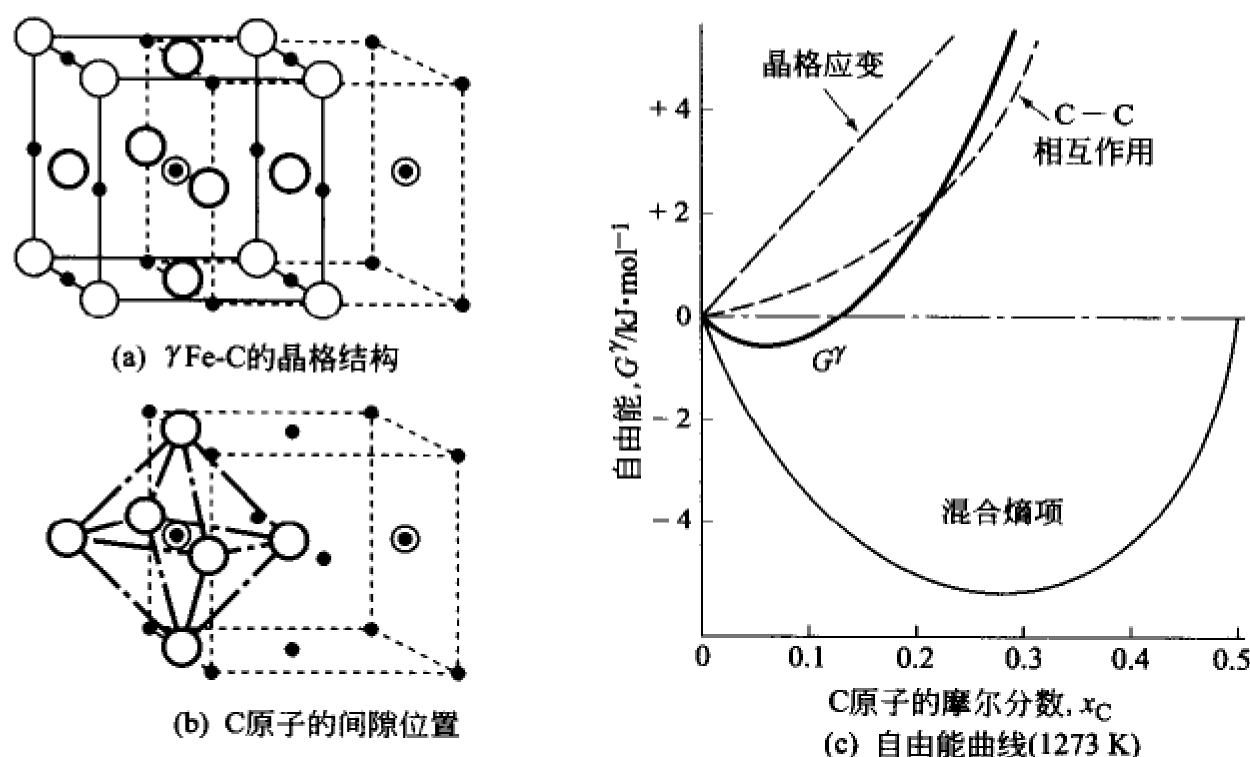


图 3.12　γFe-C 间隙式固溶体（奥氏体）的晶体结构和自由能

（C 原子的间隙位置处于 Fe 原子的八面体空隙的中心，所以称为八面体晶格间隙位置）

因此，与前述的Ⅲ-Ⅴ族化合物的情况一样，可以划分为 2 个 fcc 亚点阵（Ⅰ和Ⅱ），并假定Ⅰ亚点阵上配置 Fe 原子，Ⅱ亚点阵上配置 C 原子或空隙（v），然后可以求算自由能。

首先，将式（3.27）中的各符号做如下替换：A＝Fe，$y_A=1$，$y_B=0$，C＝C（碳），D＝v（空隙），可以得到表达式（3.30）。

$$[G^\gamma]_{Fe}=G^\gamma_{FeC}y_C+G^\gamma_{Fev}y_v+L^{\gamma Fe}_{Cv}y_Cy_v+RT(y_C\ln y_C+y_v\ln y_v)\quad(3.30)$$

不过，这里式中的 $[G^\gamma]_{Fe}$ 对应的是 Fe 原子数为 N，而 C 原子数为 $N\cdot y_C$，间隙位置为 $N\cdot y_v$ 的晶体的自由能。与通常固溶体自由能的计算方

式的原子数不同，后者是取下面的数值。

$$\text{Fe 原子数} = N_{Fe} = N(1-x_C)$$
$$\text{C 原子数} = N_C = Nx_C$$
$$\text{原子总数} = N$$

所以，在式（3.30）中的 $[G^\gamma]_{Fe}$ 上，必须要乘以 $(1-x_C)$，而且 y_C 和 y_v 与 C 原子的摩尔分数之间有下面的关系。

$$y_C = \frac{x_C}{1-x_C}, \qquad y_v = 1 - y_C = \frac{1-2x_C}{1-x_C} \tag{3.31}$$

总结上面的分析，对应于 1mol γFe-C 固溶体的自由能便如式（3.32）所示。

$$\begin{aligned} G^\gamma &= [G^\gamma]_{Fe} \cdot (1-x_C) \\ &= {}^0G^\gamma_{Fe}(1-x_C) + \Delta G^{\gamma Fe}_C x_C \qquad [\text{组元原子自由能总和}] \\ &\quad - L^{\gamma Fe}_{Cv} \frac{x_C^2}{1-x_C} \qquad [\text{C—C 对的相互作用能}] \\ &\quad + RT[x_C \ln x_C + (1-2x_C)\ln(1-2x_C) - (1-x_C)\ln(1-x_C)] \\ &\qquad [\text{混合熵项}] \end{aligned} \tag{3.32}$$

这里，${}^0G^\gamma_{Fe}(=G^\gamma_{Fev})$ 是对应于 1 mol fccFe 的自由能，左上角的“0”是表示“纯物质”的记号。$\Delta G^{\gamma Fe}_C(=L^{\gamma Fe}_{Cv}+G^\gamma_{Fe}-G^\gamma_{Fev})$ 是 1 mol 固溶 C 的自由能。$L^{\gamma Fe}_{Cv}$ 是 C 原子和空隙之间的相互作用参数，$L^{\gamma Fe}_{Cv}<0$ 时，意味着 C 原子与空隙之间是相互吸引的，换言之，就是 C 原子之间是相互排斥的。

可以确定 γFe 晶体的晶格常数 $a=0.355$ nm，Fe 的原子直径 $d=0.254$ nm，碳原子要进入位置的尺寸 $a-d=0.10$ nm，而 C 原子的直径 $d_C=0.15$ nm，因此，C 原子的间隙式溶解将引起 γFe 晶体晶格常数的增加。这个能量就是上式中的 $\Delta G^{\gamma Fe}_C$，在 1273K 下，可估算其值为 $+22\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$（对于 1 个原子而言，是+0.2eV）。另外，C—C 原子对之间的排斥能为 $-L^{\gamma Fe}_{Cv}=36\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [对应于“1 对 C—C”而言，为 $(-2L^{\gamma Fe}_{Cv})/(zN)=0.06\text{eV}$]（请参照 [例题 3.8]）。

图 3.12(c) 所示是根据式（3.32）计算的 γFe-C 系奥氏体的自由能曲线，晶格应变和 C—C 原子对的出现引起的能量增加，与混合熵的贡献所带来的自由能的减少是相互抵消的，所以就总体而言，可以看出由于 C 原子的间隙式溶入 [15%（摩尔）以下] 自由能还是下降的。

3.4 化学势

3.4.1 偏摩尔量

化学势究竟是什么？为了回答这个问题，我们首先来分析一下水（A）和酒精（B）的溶液的摩尔体积问题。如果这个溶液是理想溶体的话，那么它的摩尔体积（V）应当如图 3.13(a) 中的点划线所示，成为一条直线。但是，水和酒精的分子是相互吸引的，分子间的距离有所缩短，所以，与纯水和纯酒精的摩尔体积${}^0V_A$ 和${}^0V_B$ 相比，他们各自实际体现出来的体积要更小。就是这样，溶体中的 A、B 两组元的实际体现出来的摩尔体积被叫做偏摩尔体积，用$\overline{V}_A$ 和$\overline{V}_B$ 表示。

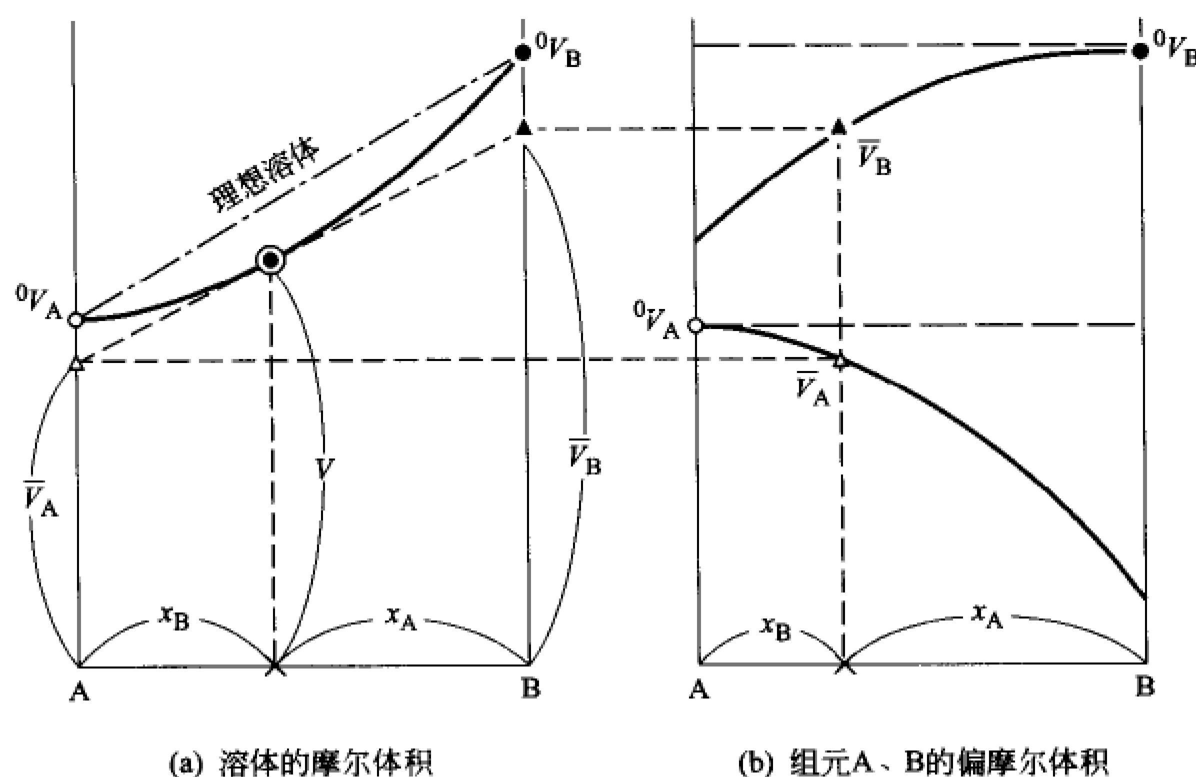


图 3.13 A-B 系溶体的摩尔体积（V）和偏摩尔体积（$\overline{V}_A$ 和$\overline{V}_B$）的关系

[例题 3.5] 试证明 A-B 二元系溶体的摩尔体积 V 与各组元的偏摩尔体积$\overline{V}_A$ 和$\overline{V}_B$ 之间的关系如公式（3.33）所示。

$$V(x_A, x_B) = \overline{V}_A \cdot x_A + \overline{V}_B \cdot x_B \tag{3.33}$$

另外，式（3.33）左边对应于图 3.13(a) 中的符号⊙，右边的$\overline{V}_A$ 和$\overline{V}_B$ 分别对应于符号△和▲。这种表示法被称作罗泽布姆（H. W. B. Roozeboom，1904 年）图解法。

[解] 我们来考察 $m_A$mol 的组元 A 与 $m_B$mol 的组元 B 所构成的溶体。

体积 V 是容量性质[1]，如果两组元的摩尔数都增大 ϕ 倍，则体积也增大 ϕ 倍，所以有式（3.34）成立。

$$\phi\cdot V(m_A,m_B)=V(\phi m_A,\phi m_B) \tag{3.34}$$

将式（3.34）两边对 ϕ 进行微分后，令 $\phi=1$，可得公式（3.35）。

$$V(m_A,m_B)=\left(\frac{\partial V}{\partial m_A}\right)\cdot m_A+\left(\frac{\partial V}{\partial m_B}\right)\cdot m_B \tag{3.35}$$

另外，因为 $V(m_A,m_B)=(m_A+m_B)\cdot V(x_A,x_B)$，所以根据该式可以求出 $(\partial V/\partial m_A)$ 和 $(\partial V/\partial m_B)$ 如下。

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial V}{\partial m_A}&=V(x_A,x_B)+(m_A+m_B)\frac{\partial V}{\partial x_B}\cdot\frac{dx_B}{dm_A}\\&=V(x_A,x_B)-\frac{\partial V}{\partial x_B}\cdot x_B=\overline{V}_A\\\frac{\partial V}{\partial m_B}&=V(x_A,x_B)+(m_A+m_B)\frac{\partial V}{\partial x_B}\cdot\frac{dx_B}{dm_B}\\&=V(x_A,x_B)+\frac{\partial V}{\partial x_B}\cdot(1-x_B)=\overline{V}_B\end{aligned}\right\} \tag{3.36}$$

这里使用了关系式 $x_B=m_B/(m_A+m_B)$，$dx_B/dm_A=-x_B/(m_A+m_B)$，$dx_B/dm_B=(1-x_B)/(m_A+m_B)$。

由上面的式（3.35）和式（3.36），可获得 $V(m_A,m_B)=\overline{V}_A\cdot m_A+\overline{V}_B\cdot m_B$，这就是题目中的式（3.33）。

进一步将这种处理扩展到 n 元系的容量性质 Q，将如式（3.37）所示，分配在各组元的摩尔分数上的数值 $\overline{Q}_i$ 就叫做组元 i 的偏摩尔量。

$$Q=\sum_{i=1}^{n}\overline{Q}_i\cdot x_i \tag{3.37}$$

上面做了太过冗长的解说，还是回到本节最初的设问上来。所谓“化学势”就是 α 溶体自由能 G^α 的偏摩尔量，也就是 $\overline{G}_i^\alpha$。这是吉布斯（J. W. Gibbs，1876 年）提出的概念，用 μ_i^α 表示。

图 3.14(a) 是 A-B 二元系溶体的自由能与两组元的化学势的关系，由式（3.33）和式（3.36）可知，能够用式（3.38）以及式（3.39）表示。

[1] 体积和自由能与物质的数量成正比，叫做容量性质。压力和温度与物质的数量无关，是与本性有关的性质，被称作强度性质。

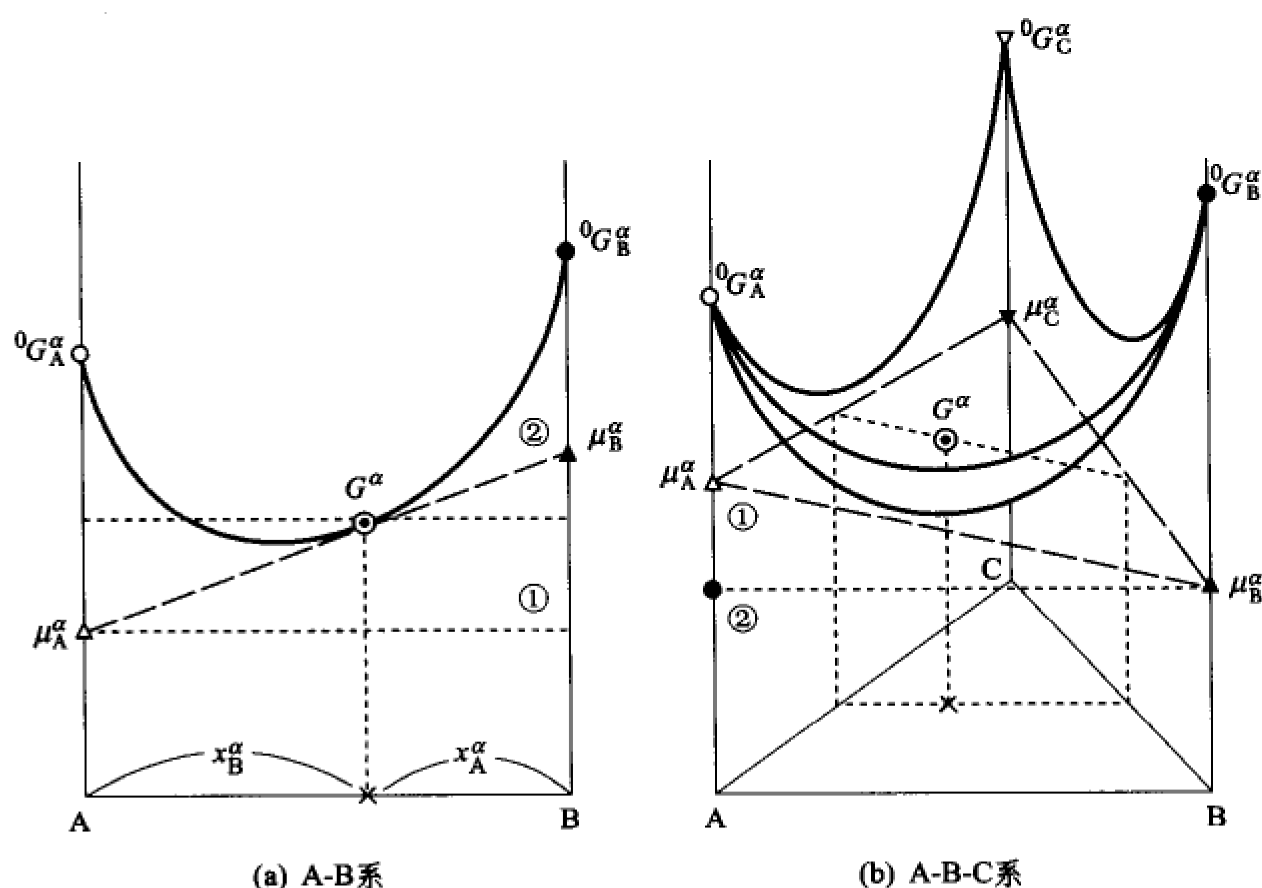


图 3.14 A-B 二元系和 A-B-C 三元系溶体的自由能（G^α）与化学势（μ_A^α，μ_B^α，μ_C^α）的关系

$$G^\alpha=\mu_A^\alpha\cdot x_A+\mu_B^\alpha\cdot x_B \tag{3.38}$$

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha&=G^\alpha-\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)\cdot x_B\\ \mu_B^\alpha&=G^\alpha-\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)\cdot x_B+\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B}\right)\end{aligned}\right\} \tag{3.39}$$

[例题 3.6] 试证明 n 元系溶体的化学势可以表示成式（3.40）的形式。

$$\left.\begin{aligned}\mu_1^\alpha&=G^\alpha-\sum_{i=2}^{n}\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_i}\right)\cdot x_i\\ \mu_j^\alpha&=\mu_1^\alpha+\left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_j}\right)\end{aligned}\right\} \tag{3.40}$$

[解] 将式（3.38）扩展到 n 元系，并且把基体组元 1 的化学势单独分离出来，可以写成式（3.41）。

$$G^\alpha=\sum_{i=1}^{n}\mu_i^\alpha\cdot x_i=\mu_1^\alpha+\sum_{i=2}^{n}(\mu_i^\alpha-\mu_1^\alpha)\cdot x_i \tag{3.41}$$

式（3.41）中的（$\mu_i^\alpha-\mu_1^\alpha$）对于 A-B-C 三元系中 B 组元而言，相当于图 3.14(b) 中的②-①，可以用式（3.42）表示。

$$\mu_i^\alpha - \mu_1^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial x_i}\right) \tag{3.42}$$

整理式（3.41）和式（3.42），可以导出题目中的式（3.40）。

［例题 3.7］ 试根据正规溶体模型，求出 A-B 二元系 α 溶体中组元 A 和 B 的化学势表达式。

［解］ 根据式（3.15），A-B 二元系 α 溶体自由能的正规溶体近似表达式为

$$G^\alpha = {}^0G_A^\alpha(1-x_B) + {}^0G_B^\alpha x_B + \Omega_{AB}^\alpha(1-x_B)x_B + RT[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B\ln x_B]$$

将上式求（$\partial G^\alpha/\partial x_B$），并代入式（3.39）中，可得式（3.43）。

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha &= {}^0G_A^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha \cdot x_B^2 + RT\ln(1-x_B)\\ \mu_B^\alpha &= {}^0G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha \cdot (1-x_B)^2 + RT\ln x_B\end{aligned}\right\} \tag{3.43}$$

图 3.15(a) 所示是在假设 Ω_{AB}^α 等于 $+1.5RT$、0、$-2.5RT$ 等不同数值时，μ_B^α 与 x_B 的关系曲线。请注意当 $x_B \to 0$ 时，$\mu_B^\alpha \to -\infty$；$x_B \to 1$ 时，$\mu_B^\alpha \to {}^0G_B^\alpha$ 的特征。

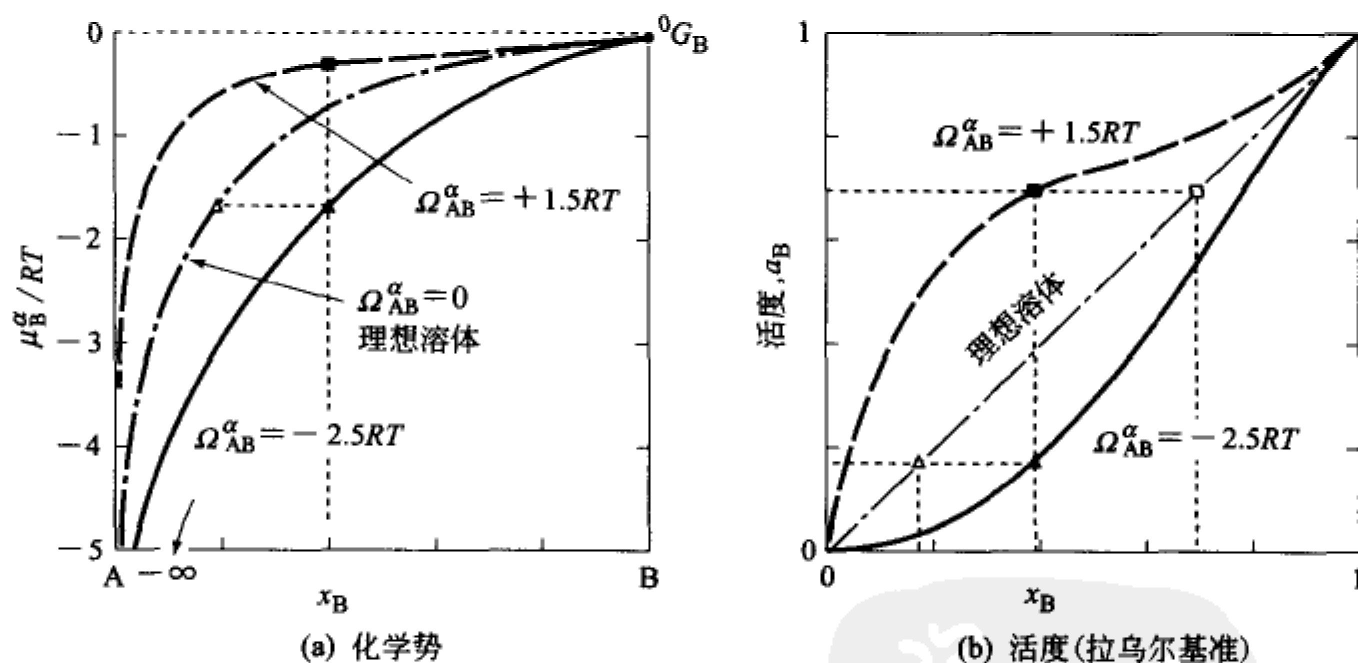


图 3.15 A-B 系正规溶体 B 组元的化学势（μ_B^α）和活度（a_B），其中 μ_B^α 的数值是令 ${}^0G_B^\alpha = 0$ 并除以 RT 时的数值

3.4.2 溶质原子的活度与活度系数

活度（也称活动度）也与化学势一样，是关于溶体组元的一个概念，是由路易士（G. N. Lewis，1907 年）提出的一种思考方法[1]。

如果就 A-B 系溶体加以说明，可用式（3.44）定义 A 和 B 两组元的活度。

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha &= {}^0G_A^\alpha + RT\ln a_A \\ \mu_B^\alpha &= {}^0G_B^\alpha + RT\ln a_B\end{aligned}\right\} \tag{3.44}$$

如果把该式与前面的式（3.43）相比较，可以知道，当 A-B 系用正规溶体模型描述时活度与相互作用参数 Ω_{AB}^α 之间存在下面的关系。

$$\left.\begin{aligned} a_A &= x_A \cdot \exp\left[\frac{\Omega_{AB}^\alpha}{RT}x_B^2\right] \\ [\text{活度}] &= [\text{浓度}]\times[\text{活度系数 } \gamma_A] \\ a_B &= x_B \cdot \exp\left[\frac{\Omega_{AB}^\alpha}{RT}(1-x_B)^2\right] \\ [\text{活度}] &= [\text{浓度}]\times[\text{活度系数 } \gamma_B] \end{aligned}\right\} \tag{3.45}$$

图 3.15(b) 所示是 Ω_{AB}^α 为 $+1.5RT$、0、$-2.5RT$ 时的 a_B 与 x_B 之间的关系。如果 α 相是理想溶体的话，$\Omega_{AB}^\alpha=0$，所以，活度 a_B 与摩尔分数 x_B 是相等的；但是，如果是 A 原子与 B 原子之间是相互吸引的情况，即 $\Omega_{AB}^\alpha<0$，活度（实质浓度）a_B 与名义浓度 x_B 相比要小。反之，如果是 A 原子与 B 原子之间是相互排斥的情况，即 $\Omega_{AB}^\alpha>0$，活度 a_B [图 3.15(b) 中符号■] 与名义浓度 x_B 相比要更大。

这样一来，活度便成了“以理想溶体为基准进行换算的实质性浓度”，换算系数则称为活度系数[❶]。

[例题 3.8] 试求算 γFe-C 系固溶体（奥氏体）中碳原子 C 的活度系数在 1273K 时的数值（参见 3.3.2 节）。

---

❶ 由式（3.44）定义的活度是基于拉乌尔（F. M. Raoult，1887 年）实验的经验定律，称为“拉乌尔基准活度”。另外还有一种实用的活度，那就是基于稀溶体的亨利（W. Henry，1805 年）经验定律的“亨利基准活度”。如图 3.16(b) 所示，按 $x_B\to0$ 时，$a_B^H/x_B\to1$ 这样确定的活度系数 f_B。f_B 与 γ_B 之间的关系如式（3.46）所示。

$$f_B=\gamma_B\cdot\exp(-\Omega_{AB}/RT) \tag{3.46}$$

在化工学科和冶炼学科中经常使用这种用质量百分数表示的“亨利基准活度”。这种活度如图 3.16(c) 所示，按 $c_B\to0\%$时，$a_B^H(\%)/c_B\to1$ 的方式来确定活度系数 $f_B(\%)$。$f_B(\%)$ 与 f_B 之间的关系如式（3.47）所示。这时，溶剂与溶质的原子量分别为 w_A 和 w_B。

$$f_B(\%)=f_B\cdot[(100x_B/c_B)(w_B/w_A)] \tag{3.47}$$

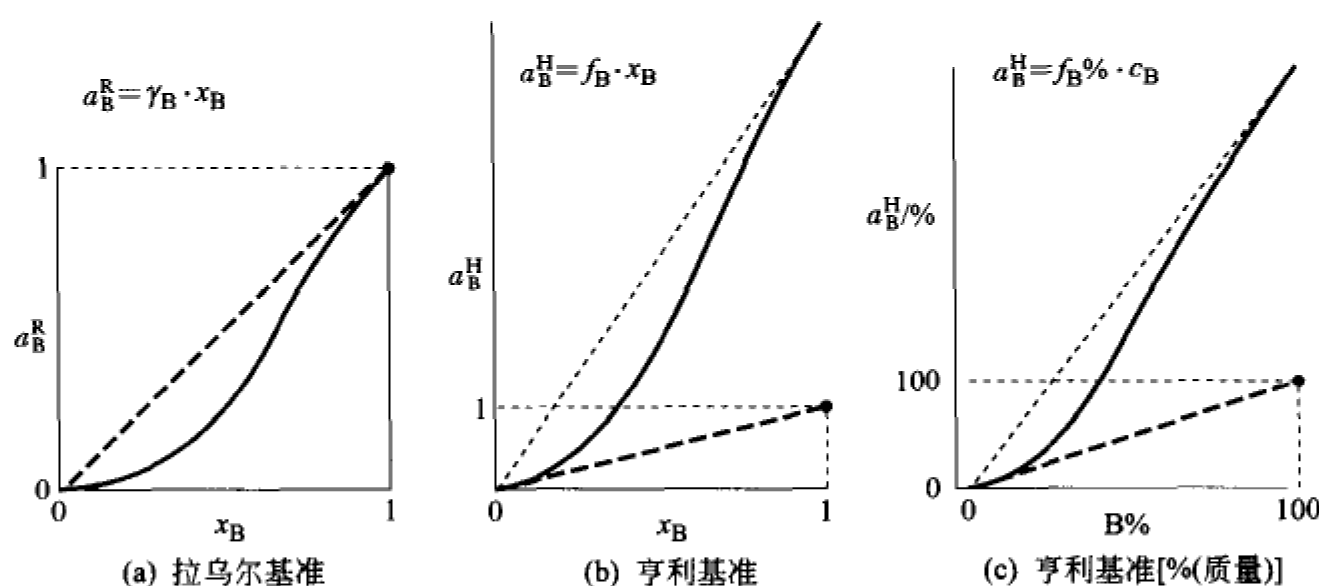


图 3.16 溶质原子活度的定义（详细说明请参照文献［7］）

［解］ 由 γFe-C 系固溶体的自由能的近似式［式（3.32）］可以求出碳原子的化学势如下。

$$
\begin{aligned}
\mu_C^\gamma &= G^\gamma-\left(\frac{\partial G^\gamma}{\partial x_C}\right)x_C+\left(\frac{\partial G^\gamma}{\partial x_C}\right) \\
&= \Delta G_C^\gamma-2L_{Cv}^{\gamma Fe}\frac{x_C}{1-x_C}+RT[\ln x_C-\ln(1-2x_C)] \\
&\approx \Delta G_C^\gamma-2(L_{Cv}^{\gamma Fe}-RT)x_C+RT\ln x_C
\end{aligned}
\quad (3.48)
$$

这里，将含 x_C^2 的项省略了，而且利用了式 $\ln(1-2x_C)=-2x_C$。

另一方面，以石墨的自由能为基准时，也就是 $^0G_C^{gr}=0$ 时的碳原子 C 的活度按式（3.49）定义。

$$\mu_C^\gamma=RT\ln a_C \quad (3.49)$$

利用式（3.48）和式（3.49）两式可以求得碳原子 C 的活度系数如下。

$$\gamma_C=\frac{a_C}{x_C}\approx\exp\left(\frac{\Delta G_C^\gamma}{RT}\right)\cdot\exp\left[-2\left(\frac{L_{Cv}^{\gamma Fe}}{RT}-1\right)x_C\right] \quad (3.50)$$

右边第 1 项是稀溶体（$x_C\to0$）中的活度系数，由于已估算 $\Delta G_C^\gamma\approx22\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，所以，第 1 项的数值为 8.0（在 1273K）；第 2 项表示碳原子 C 之间的排斥作用，由于测得 $L_{Cv}^{\gamma Fe}=-36\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，所以，$x_C=0.05$ 时［约为 1%（质量）］，第 2 项的数值为 1.55（在 1273K），所以，此时的活度系数为 $8.0\times1.55\approx12$。

把上面的分析再说得形象些，那就是被封闭在 γFe 晶格中的 C 原子与以石墨状态存在相比，受到逼仄空隙的压迫，因此活度极高，结果实测起来

像是含有了 12 倍浓度的碳原子（如图 3.17 所示）。

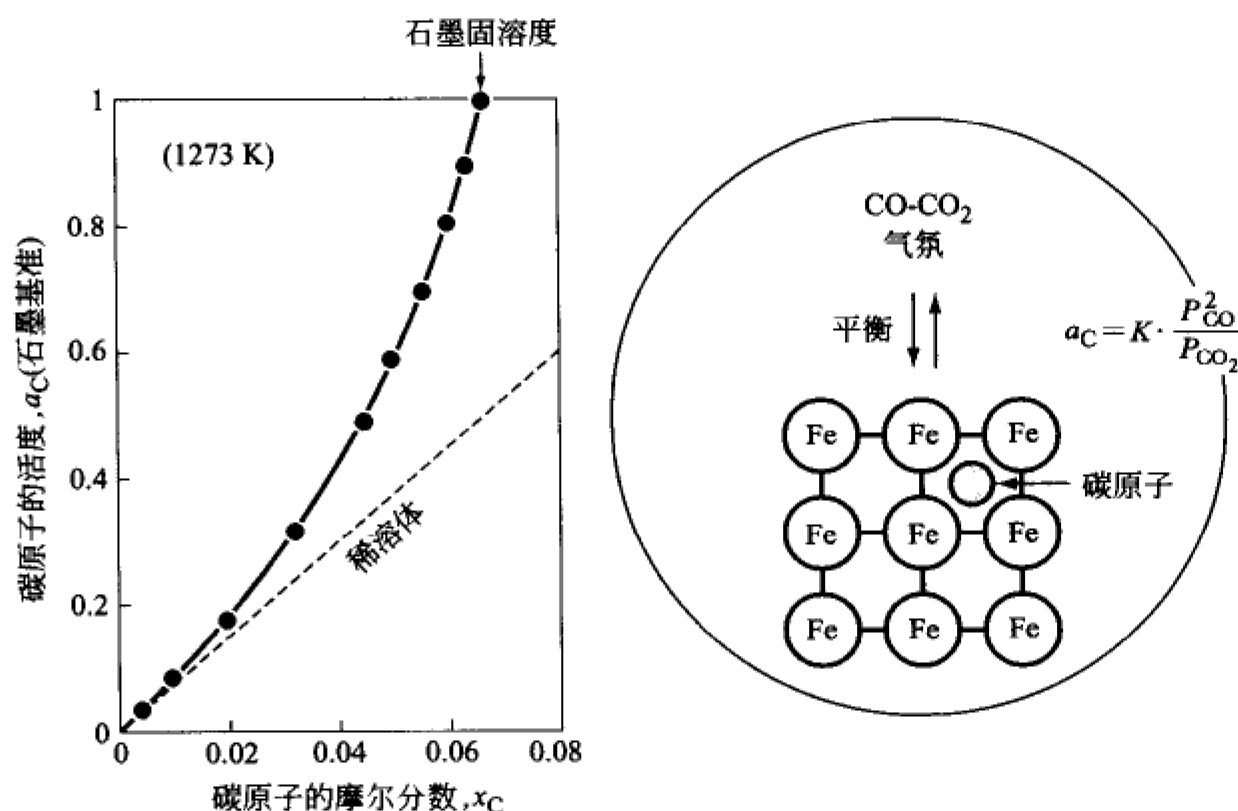


图 3.17　γFe-C 奥氏体中碳原子 C 的活度 a_C（以石墨为基准态），是通过测定 CO-CO_2 气氛中的 CO 和 CO_2 的分压求得的［符号● 是下记文献中的数据：S. Ban-ya，J. F. Elliott and J. Chipman. Metall. Trans.，1（1970），1313］

［例题 3.9］ 试探讨在 Fe-C 系中添加第 3 元素 M 后，M 组元对于 γFe-C-M 奥氏体中碳原子 C 的化学势、活度系数的影响。

［解］ 根据亚点阵模型，将式（3.27）中的符号做相应的替换：A＝Fe，B＝M，C＝C（碳），D＝v（空隙），并将亚点阵成分 y_i 变换成奥氏体中的摩尔分数 x_i。

$$y_C=\frac{x_C}{1-x_C},\quad y_v=1-y_C=\frac{1-2x_C}{1-x_C}$$

$$y_M=\frac{x_M}{1-x_C},\quad y_{Fe}=\frac{x_{Fe}}{1-x_C}$$

此外，为了求出 Fe、C、M 原子总量为 1mol 时的自由能，要在式（3.27）的 G 上乘以（$1-x_C$），最后将含浓度的 3 次方以上的各项省略掉，可得到下面的表达式。

$$\begin{aligned}G^\gamma \approx\ & {}^0G_{Fe}^\gamma\cdot x_{Fe}+{}^0G_M^\gamma\cdot x_M+\Delta G_C^{\gamma Fe}\cdot x_C\\&-L_{Cv}^{\gamma Fe}\cdot x_C^2/(1-x_C)+\Omega_{FeM}^\gamma\cdot x_M(1-x_M)+W_{MC}^\gamma\cdot x_M x_C\\&+RT[x_{Fe}\ln x_{Fe}+x_M\ln x_M+x_C\ln x_C\\&+(1-2x_C)\ln(1-2x_C)-2(1-x_C)\ln(1-x_C)]\end{aligned}\qquad(3.51)$$

这里，W_{MC}^{γ}（$=\Delta G_C^{\gamma M}-\Delta G_C^{\gamma Fe}+L_{FeM}^{\gamma C}-\Omega_{FeM}^{\gamma}$）是表示奥氏体中 C 原子与 M 原子间的相互作用的一个参数［参照式（3.27）］。

根据式（3.51）和式（3.40），C 原子的化学势可以按下面的方式求得。

$$\begin{aligned}\mu_C^{\gamma}&=G^{\gamma}-\left(\frac{\partial G^{\gamma}}{\partial x_M}\right)x_M-\left(\frac{\partial G^{\gamma}}{\partial x_C}\right)x_C+\left(\frac{\partial G^{\gamma}}{\partial x_C}\right)\\&\approx\Delta G_C^{\gamma Fe}-2(L_{Cv}^{\gamma Fe}-RT)x_C+W_{MC}^{\gamma}\cdot x_M(1-x_C)+RT\ln x_C\end{aligned}\tag{3.52}$$

可以看出，与前面提到的 Fe-C 二元系中碳原子的化学势 μ_C^{γ} 的式（3.48）相比，多出了一项，即反映 M 组元影响的项 $W_{MC}^{\gamma}\cdot x_M(1-x_C)$。

另外，根据式（3.50）的定义，以石墨为基准的碳原子活度系数可表示成式（3.53）的形式❶。

$$\begin{aligned}\gamma_C&=\frac{a_C}{x_C}\\&\approx\underbrace{\exp\left(\frac{\Delta G_C^{\gamma Fe}}{RT}\right)\cdot\exp\left[-2\left(\frac{L_{Cv}^{\gamma Fe}}{RT}-1\right)x_C\right]}_{[\gamma\text{Fe-C 系的活度系数}]}\cdot\underbrace{\exp\left(\frac{W_{MC}^{\gamma}}{RT}\cdot x_M\right)}_{[\text{M 原子影响}]}\end{aligned}\tag{3.53}$$

表 3.1 中给出了 γFe-C-M 系中的相互作用系数 W_{MC}^{γ}的数值。

---

❶ Fe-C-M1-M2 系的稀溶体中碳原子的活度系数用式（3.54）近似描述[7]。

$$\gamma_C\approx(\gamma_C)_0\cdot\exp\left(\sum_{j=1}^{n}\varepsilon_C^{M_j}\cdot x_{M_j}\right)\tag{3.54}$$

这里 $(\gamma_C)_0$ 是 Fe-C 二元系的活度系数。$\varepsilon_C^{M_j}$ 被称作活度相互作用系数，由式（3.55）定义。

$$\varepsilon_C^{M_j}=\left[\frac{\partial(\ln\gamma_C)}{\partial x_{M_j}}\right]_{x_{M_j}\to 0}=\frac{W_{M_jC}}{RT}\tag{3.55}$$

使用“亨利基准活度”时，$\varepsilon_C^{M_j}$ 可直接应用，在使用“质量百分数亨利基准活度”时，应用下面的常用对数定义的“相互作用辅助系数”。

$$e_C^{M_j}=\left[\frac{\partial(\log f_C)}{\partial c_{M_j}}\right]_{c_{M_j}\to 0\%}\tag{3.56}$$

$\varepsilon_C^{M_j}$ 和 $e_C^{M_j}$ 等系数的换算，可使用 Lupis-Elliott 等[8]给出的下面的关系式（3.57）。

$$\varepsilon_C^{M_j}=230\frac{w_j}{w_{Fe}}e_C^{M_j}+\frac{w_{Fe}-w_j}{w_{Fe}}\tag{3.57}$$

这里，w_j 和 w_{Fe}是 M_j 和 Fe 的原子量。

表 3.1 奥氏体中的 C-M 相互作用参数 W_{MC}^{γ} (1273K)

M	降低碳原子(C)活度的元素						提高碳原子(C)活度的元素			
	Ti	Nb	V	Cr	Mo	Mn	Co	Ni	Cu	Si
W_{MC}^{γ}/ kJ·mol^{-1}	−570	−610	−305	−110	−115	−42	+24	+46	+25	+112

注：T. Nishizawa，K. Ishida，H. Ohtani，C. Kami and M. Suwa：Scand J Metal.，20 (1991)，62（选萃）。

3.5 溶质原子的非随机分布

以上各节中一直是假定溶体中组元原子是随机分布的，并用 B-W-G 模型进行了分析。但是，实际材料的微观组织将发生①溶质原子向晶界或位错的偏析；②固溶体的有序化等非随机分布，这给材料的各种性质带来明显的影响，特别是半导体中溶质原子与晶格缺陷构成的复合缺陷（complex defect）将左右材料的电子特性[3,4]。上述两项中的①晶界偏析和②有序化将在第 5 章和第 7 章中讨论，所以，这里只对另一项③由溶质间的相互作用所引起的非随机分布加以考察。

3.5.1 间隙式原子（I）和置换式原子（S）的 I-S 结合

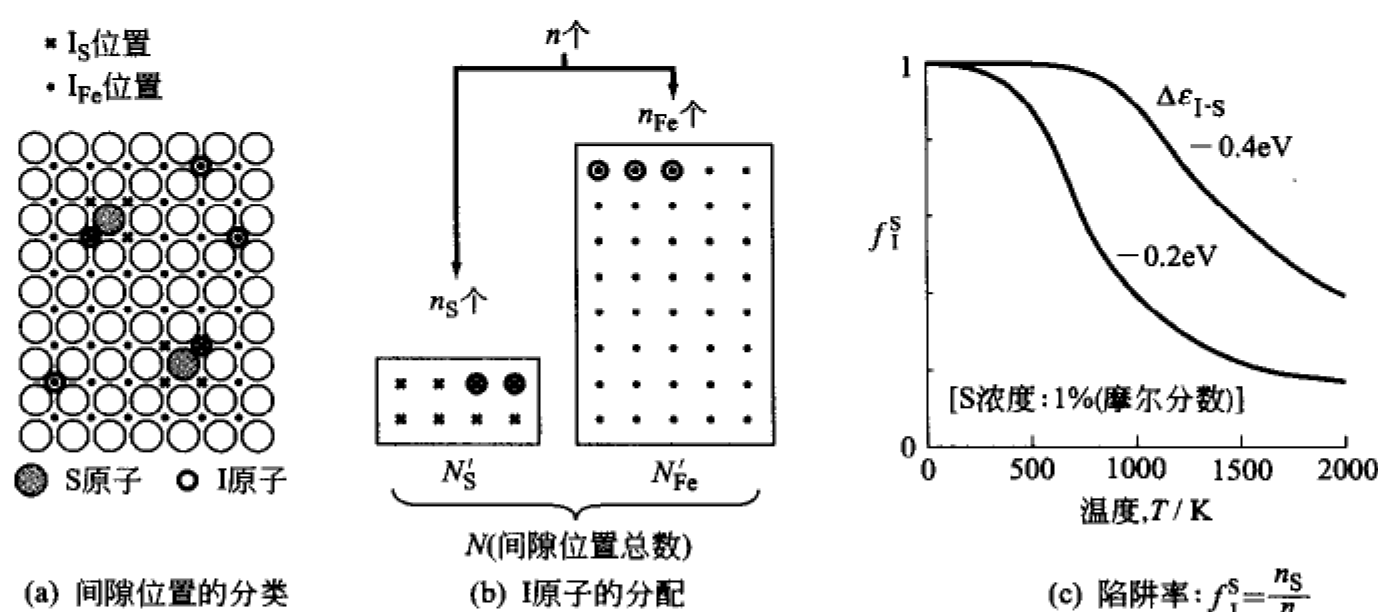
例如，在 γFe-Cr-C 系溶体中，Cr-C 对的结合力很强，所以 C 原子进入与 Cr 原子邻近的间隙位置的概率应该更大一些。下面，将置换式溶质记作 S，间隙式溶质记作 I，各类原子的数目分别记为，Fe：N_{Fe}，S：N_S，I：n，原子总数为 N。如图 3.12(a)、(b) 所示，I 原子可进入的间隙位置也构成一个 fcc 点阵，间隙位置的总数 N'与晶格结点数相等，即 $N'=N_{Fe}+N_S=N-n$。

首先，如图 3.18(a) 所示，将 N'个间隙位置再分成两类：受 S 原子影响的位置 I_S（个数 $N'_S=z'N_S$）；不受 S 原子影响的位置 I_{Fe}（个数$N'_{Fe}=N'-z'N_S$），并将配置在这些位置上的 I 原子数分别记作 n_S 和 n_{Fe}($=n-n_S$)。然后，利用麦克斯韦-波尔兹曼分布定律来分析 n_S 和 n_{Fe}以什么样的比例配置时才是最稳定的。

(1) I-S 结合的焓

将 Fe-I 和 S-I 对的结合能分别记作 ε_{FeI} 和 ε_{SI}，结合能的总量可按式 (3.58) 近似处理。

$$\begin{aligned} H_{I\text{-}S} &\approx \varepsilon_{FeI}\cdot n_{Fe}+\varepsilon_{SI}\cdot n_S \\ &=\varepsilon_{FeI}\cdot n+\Delta\varepsilon_{I\text{-}S}\cdot n_S \end{aligned} \tag{3.58}$$



(a) 间隙位置的分类　(b) I原子的分配　(c) 陷阱率：$f_I^S=\frac{n_S}{n}$

图 3.18　γFe-间隙型（I）-置换型（S）固溶体中的 I-S 结合

这里，$\Delta\epsilon_{I\text{-}S}$（$=\epsilon_{SI}-\epsilon_{FeI}$）是一个表示 I-S 结合强度的参数，其负值越大，表示结合越强。

（2） I-S 结合的熵

I 原子的微观组态总数 $W^{I\text{-}S}_{配置}$ 是将 n_S 个球配置于 N'_S个 I_S 位置上的配置方案数，与将 $n_{Fe}(=n-n_S)$ 个球配置于 N'_{Fe}个 I_{Fe}位置上的方案数之积，所以可用式（3.59）表示。

$$W^{I\text{-}S}_{配置}=\frac{N'_S!}{n_S!(N'_S-n_S)!}\cdot\frac{N'_{Fe}!}{(n-n_S)!(N'_{Fe}-n+n_S)!}\tag{3.59}$$

因此，I 原子的配置熵用式（3.60）近似处理。

$$\begin{aligned}S_{I\text{-}S}&=k_B\ln W^{I\text{-}S}_{配置}\\&=k_B[N'_S\ln N'_S+N'_{Fe}\ln N'_{Fe}-n_S\ln n_S-(n-n_S)\ln(n-n_S)\\&\quad-(N'_S-n_S)\ln(N'_S-n_S)-(N'_{Fe}-n+n_S)\ln(N'_{Fe}-n+n_S)]\end{aligned}\tag{3.60}$$

（3） I 原子的平衡分布和陷阱率

I 原子的平衡分布表达式可以由自由能 $G_{I\text{-}S}$为最小的条件式$\frac{\partial G_{I\text{-}S}}{\partial n_S}=0$求出，结果如式（3.61）。

$$\begin{aligned}\frac{n_S}{N_{Fe}}&=\left(\frac{N'_S-n_S}{N'_{Fe}-n_{Fe}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{I\text{-}S}}{k_BT}\right)\\&\approx\left(\frac{z'x_S}{1-z'x_S}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{I\text{-}S}}{k_BT}\right)\end{aligned}\tag{3.61}$$

这里，$x_S(=N_S/N)$ 是置换原子 S 的摩尔分数。

另外陷入置换 S 原子陷阱的 I 原子比率（陷阱率）可用式（3.62）表达。

$$f_I^S=\frac{n_S}{n}=\frac{n_S}{n_{Fe}}\bigg/\left(1+\frac{n_S}{n_{Fe}}\right)$$
$$\approx\frac{z'x_S\exp(-\Delta\epsilon_{I\text{-}S}/k_BT)}{1-z'x_S[1-\exp(-\Delta\epsilon_{I\text{-}S}/k_BT)]} \tag{3.62}$$

图 3.18(c) 给出了在 $z'=6$，$x_S=0.01$，$\Delta\epsilon_{I\text{-}S}=-0.2\text{eV}$（以及 -0.4eV）的条件下，利用式（3.62）得到的陷阱率的计算结果。

3.5.2 I-S 结合能（$\Delta\epsilon_{I\text{-}S}$）的预测

$\Delta\epsilon_{I\text{-}S}$的数值究竟应该怎样估测，我们可能会立刻想起表 3.1 中所给出的 C-M 相互作用参数 W_{MC}^{γ}。但是，假如我们在求 Cr-C 对的结合能时，将已知的 $W_{CrC}^{\gamma}=-110\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$（1273 K）的数值，简单地用结合键数（$z'=6$）和阿伏伽德罗常数 N 来除时，可以得到 $\Delta\epsilon_{Cr\text{-}C}=-1\ \text{eV}$。这样一来，由式（3.62）计算出的结果将是：在温度高达熔点（$T_m\approx1800\ \text{K}$）时，陷阱率仍高达 $f_C^{Cr}\approx1$。为了分析这个错误的结果，对下面的例题加以考察。

［例题 3.10］ 试由 B-W-G 模型的 γFe-M-C 系奥氏体中的碳原子 C 和 M 原子的相互作用参数 W_{MC}^{γ}［参见式（3.51)］，以及上述 I-S 结合能 $\Delta\epsilon_{C\text{-}M}$ 导出关系式（3.63）[9]。

$$\frac{W_{MC}^{\gamma}}{RT}=z'\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{C\text{-}M}}{k_BT}\right)\right] \tag{3.63}$$

［解］ 首先说明一下 W_{MC}^{γ}的测定方法（扩散偶法）。如图 3.19(a) 所示，假如要测定 W_{CrC}^{γ}，先把厚度均为2 mm左右的 Fe-C 合金试样（碳浓度标记为▵）和 Fe-C-Cr 合金试样（碳浓度标记为▴）焊合起来，然后封入石英管小容器中，在设定的温度下长时间加热之后，快冷至室温。奥氏体中的碳原子在1273 K保温100 h时，约扩散4 mm，而 Cr 的扩散只约0.01 mm，其结果是 Fe-C 合金试样中的碳原子被 Cr 原子所吸收，使得碳浓度${}^0x_C^E$（符号∘）下降，相反地，Fe-C-Cr 合金试样中的碳浓度${}^1x_C^E$（符号•）上升，最终因两侧的化学势相等${}^0\mu_C^{\gamma}={}^1\mu_C^{\gamma}$，达到平衡。

这时，下面的关系成立［参照式（3.48）和式（3.52)］。

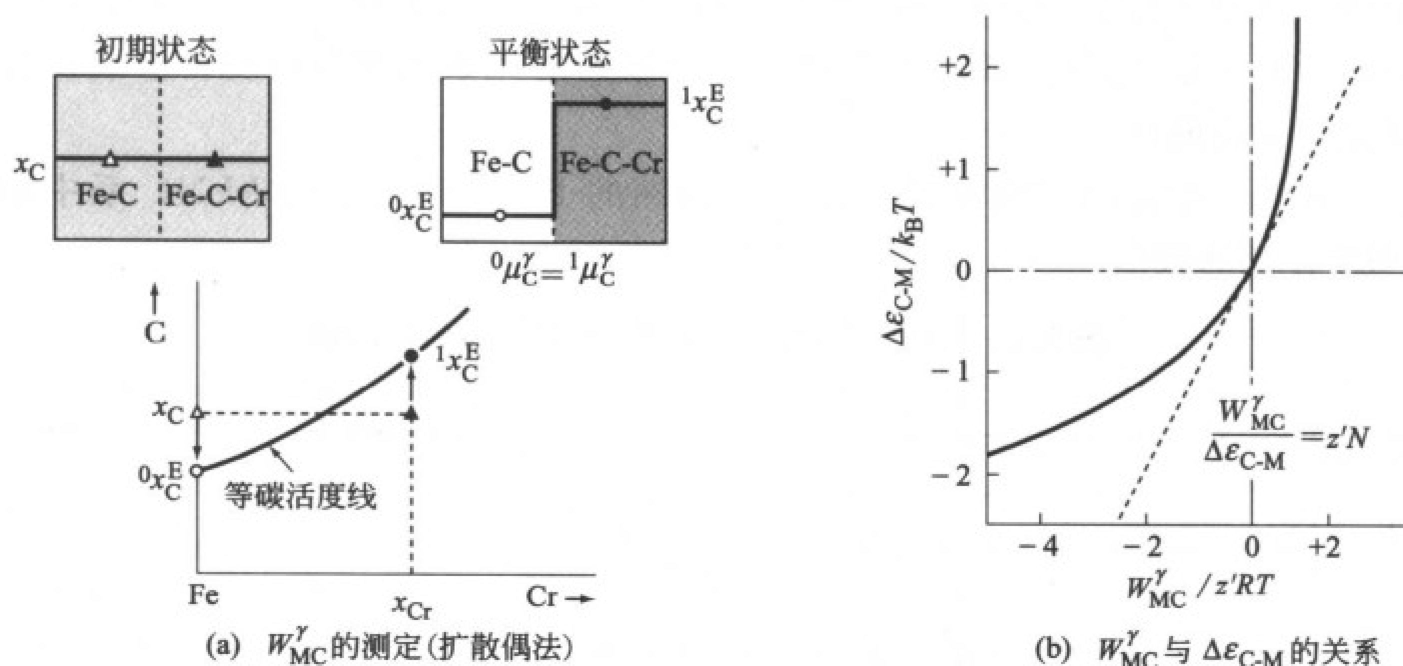


图 3.19 正规溶体模型的 W_{MC}^γ 和非随机分布模型的 $\Delta\varepsilon_{C\text{-}M}$

$$
\begin{aligned}
{}^0\mu_C^\gamma &= {}^1\mu_C^\gamma \\
{}^0\mu_C^\gamma &= \Delta G_C^\gamma - 2(L_{Cv}^\gamma - RT)\,{}^0x_C^E + RT\ln{}^0x_C^E \\
&= \Delta G_C^\gamma - 2(L_{Cv}^\gamma - RT)\,{}^1x_C^E + W_{CrC}^\gamma x_{Cr}(1-{}^1x_C^E) + RT\ln{}^1x_C^E
\end{aligned}
\tag{3.64}
$$

将式（3.64）中数值很小的各项省略之后加以整理，可得式（3.65）。由${}^0x_C^E$、${}^1x_C^E$、x_C 的数值可以求出 W_{CrC}^γ 的数值来。例如，在1273 K下，$W_{CrC}^\gamma = -110\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$
{}^1x_C^E = {}^0x_C^E\left[1-\left(\frac{W_{CrC}^\gamma}{RT}\right)x_{Cr}\right] \tag{3.65}
$$

下一步，再将${}^0x_C^E$和${}^1x_C^E$看作是非随机分布模型的参数。首先，${}^0x_C^E$等于不受 Cr 原子影响位置 I_{Fe}处的 I 原子分数，即 n_{Fe}/N'_{Fe}；其次，由于${}^1x_C^E$等于 Fe-C-Cr 系奥氏体的平均碳浓度，所以等于 I 原子的平均分数，即（$n_{Fe}+n_{Cr}$)/N，因此，由式（3.61）可以得到下面的关系式（3.66)。

$$
\begin{aligned}
\frac{{}^1x_C^E}{{}^0x_C^E} &= \frac{n_{Fe}+n_{Cr}}{n_{Fe}}\cdot\frac{N'_{Fe}}{N} \\
&\approx 1 - z'x_{Cr}\left[1-\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{C\text{-}Cr}}{k_BT}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{3.66}
$$

将式（3.66）与式（3.65）加以比较，可以求得例题设问的式（3.63）。

另外，如图 3.19(b) 中的点线所示，$\Delta\varepsilon_{C\text{-}M}$与 W_{CrC}^γ之间的线性关系只在 $|\Delta\varepsilon_{C-M}| \ll k_BT$ 时才是成立的。在添加 Mn 等 I-S 结合很弱的合金元素的

钢中，碳原子的分布是近乎随机的，也就是说，是可以应用 B-W-G 模型的。但是，对于添加 Cr、Mo、V 等 I-S 结合很强的元素的钢的情况，必须认为碳原子是非随机分布的。

表 3.2 中给出了根据式（3.63）预测的 Fe-M-C（或 Fe-M-N）系中的 I-S结合能的数值。

表 3.2 Fe-M-C（或 N）系的 I-S 结合能的预测值

单位：kJ·mol^{-1}

I \ M	Ti	Nb	V	Cr	Mo	Mn	Co	Ni	Cu	Si
C	−24 (−0.25)	−25 (−0.26)	−18 (−0.19)	−11 (−0.11)	−11 (−0.11)	−6 (−0.06)	+2 (+0.02)	+4 (+0.04)	+2 (+0.02)	+19? (+0.20)
N	−45 (−0.47)	−27 (−0.28)	−24 (−0.25)	−20 (−0.21)	−18 (−0.19)	−10 (−0.11)	+4 (+0.04)	+5 (+0.05)	+2 (+0.02)	+10? (+0.10)

注：括号内单位为 eV。

参考文献

(1) G. N. Lewis and M. Randall, revised by K. S. Pitzer & L. Brewer: *Thermodynamics*. McGraw—Hill,（1961）. 三宅　彰，田所佑士訳：ルイス·テソドル熱力学，岩波書店，（1971）.

(2) 久保亮五編：熱学·統計力学，裳華房，（1951）.

(3) R. A. Swalin: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons,（1962）. 篠崎襄ら共訳：固体の熱力学，コロナ社，（1965）.

(4) D. V. Ragone: *Thermodynamics of Materials Vol* Ⅱ, John Wiley & Sons,（1995），寺尾光身監訳：材料の物理化学Ⅱ，丸善，（1996）.

(5) M. Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis*, Cambridge University Press,（1998）.

(6) M. Hillert and L. —I. Staffansson: Acta Chem. Scand., **24**（1970），3618.

(7) C. Wagner: *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley,（1952）.

(8) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: Trans. Met. Soc. AIME., **233**（1965），257.

(9) C. H. P. Lupis and J. F. Elliott: Acta. Metall., **14**（1966），1019.

(10) 田中文彦：高分子の物理学，裳華房，（1994）.

(11) 鈴木秀次：転位論入門，アグネ，（1967），308.

演练习题

3.1 (a) 50 种元素作为组元构成的三元系总数是多少？[极多]

(b) 10 种元素作为组元构成的 2～10 元系统的全部数目是多少？[很意外，不是很多]

3.2 试证明，在不改变组元 A(Fe) 和 B(Ni) 的比例 (x_A/x_B) 的情况下，添加第 3 组元 C(Cr) 时，如图 3.20(a) 所示，溶体的成分是处于浓度三角形的过 C 点的直线①→②上。而另一方面，当加热 A(NaCl) 和 B(KCl) 的水溶液，使 C(H_2O) 蒸发时的残留溶液的成分则是处于图 3.20(b) 的①→②直线上。

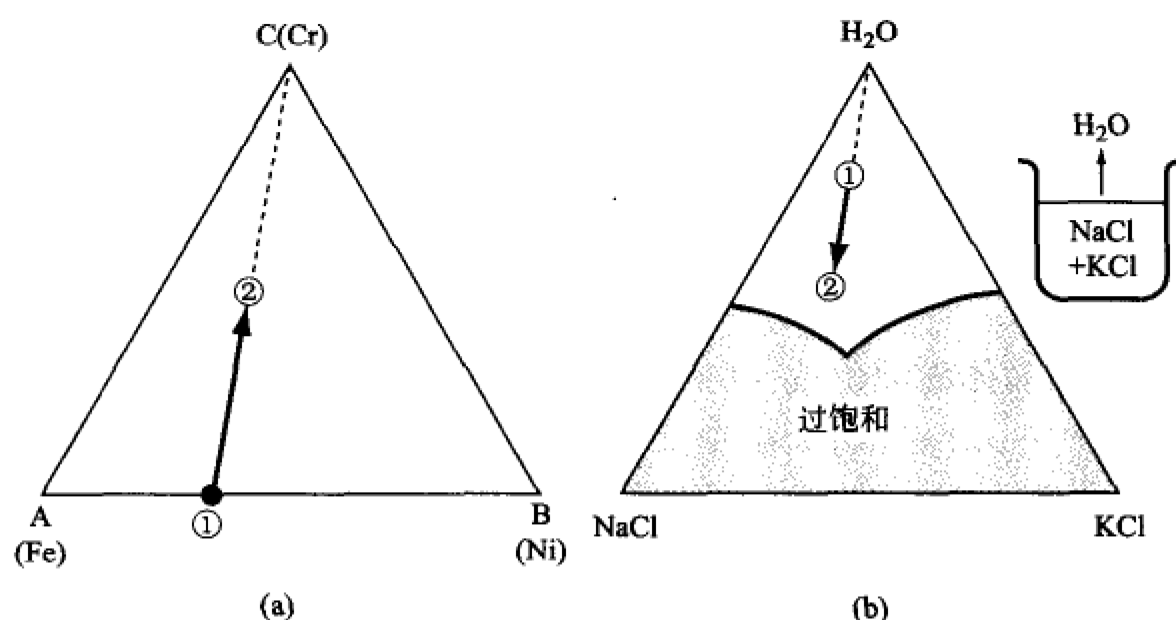


图 3.20 浓度三角形上的"混合"与"脱水"路径

3.3 试证明，N_A 个 A 原子和 N_B 个链状 Bn 分子随机混合在一起时熵的变化可以写成公式 (3.67) 所近似描述的形式 [见图 3.5(b) 所示]。

$$\Delta S_{混合}^{A\text{-}Bn链} = -k_B\left[N_A\ln\left(\frac{N_A}{N_A+nN_B}\right)+N_B\ln\left(\frac{nN_B}{N_A+nN_B}\right)\right]$$
$$= -R(x'_A\ln x_A + x'_{Bn}\ln x_B)$$

[Flory-Higgins 公式，1942 年] (3.67)

这里，$x'_A = N_A/(N_A+N_B)$，$x'_{Bn} = N_B/(N_A+N_B)$，它们分别是 A 原子和 Bn 分子的摩尔分数。$x_A = N_A/(N_A+nN_B)$，$x_B = nN_B/(N_A+nN_B)$，它们分别是将 A 原子和 B 原子作为组元时的摩尔分数。

(不过，这是一个很难的问题，详细的处理请注意参考 [2] 和 [10] 等文献)

3.4 试证明 αFe-C 系 bcc 固溶体的自由能在采用亚点阵模型进行描述时，可以写成表达式 (3.68)。

$$G^{\alpha}\approx{}^{0}G_{Fe}^{\alpha}(1-x_C)+\Delta G_C^{\alpha Fe}x_C+RT[x_C\ln x_C-x_C(1+\ln3)] \quad (3.68)$$

这里 $\Delta G_C^{\alpha Fe}[=(G_{FeC_3}-{}^{0}G_{Fe}^{\alpha})/3+L_{Cv}^{\alpha Fe}]$相当于在 αFe 晶体中固溶 1 mol 碳原子时的自由能变化，其值可估算为 69 kJ·mol^{-1}（1000 K 时）。

提示：bcc 晶体的碳原子（C）的间隙位置是 Fe 原子数量的 3 倍。所以，要将式（3.28）的符号进行下列替换：A＝Fe，$y_{Fe}=1$，$y_B=0$，C＝C（碳），D＝v(间隙)，$m=1$，$n=3$。然后，再考虑 $x_C\ll1$，将 x_C^2 项忽略掉，可以得到式（3.68）。

3.5 将纯净的 A 晶体中的平衡空位浓度作为 x_C^A，合金元素 B 与空位 v 的结合能记作 $\Delta\varepsilon_{Bv}$。试证明 B 组元的摩尔分数 x_B 与平衡空位浓度之间满足关系式（3.69）。

$$x_v^{A\text{-}B}=x_v^A\left[1+zx_B\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{Bv}}{k_BT}\right)\right] \quad (3.69)$$

这里，z 是 A 晶体的配位数（fcc 晶体：$z=12$）。
假如，$\Delta\varepsilon_{Bv}=-0.1$ eV 时，由于添加 B($x_B=0.01$) 时可给空位浓度带来多大变化？[答案：1000 K 时 1.4 倍；500 K 时 2.2 倍]

3.6 间隙式固溶原子 I 能够沿刃性位错的半原子面的边缘嵌入，形成科垂尔气团（A. H. Cottrell，1949 年）。试证明陷入位错线中的 I 原子的数目 n_D 和固溶在晶体中的 I 原子数 n_α 之间存在着式（3.70）所表示的关系。

$$\frac{n_D}{N_D}\approx\frac{n_\alpha}{N_\alpha}\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{I\text{-}D}}{k_BT}\right) \quad (3.70)$$

这里，$\Delta\varepsilon_{I\text{-}D}$是 I 原子与位错之间的结合能，对于 αFe-C 系而言，预测其数值 $\Delta\varepsilon_{I\text{-}D}\approx-0.5$ eV；另外，N_D 是沿位错线的陷阱位置数，N_α 是晶体中的固溶位置数，因此，式（3.70）的左边的 n_D/N_D 是间隙原子的吸附率，右边的 n_α/N_α 是固溶状态的 I 原子分数。

（αFe-C 系在 500 K 的吸附率约为 0.7。详细分析可参照文献［11］）

备忘之页（3）

休姆-罗塞里的“15%定律”

20 世纪 20 年代，晶体的 X 射线衍射分析十分盛行，终于弄清楚合金系的固溶体和金属间化合物的结构都可以用具有一定半径的原子球填充模型来表示。将这些实验结果进行综合分析后，休姆-罗塞里（W. Hume-Rothery，1934 年）提出了一个“**不同金属要互相能有固溶度，其原子半径差必须在 15%之内**”的简明的经验定律。这给金属微观组织学的进步带来了有划时代意义的影响。

这个“15%定律”的重要性在大约半个世纪之后因为非晶合金的研究又被人们重新认识到。图 3(b) 所示是对各种混合粉体进行机械合金化处理后的微观组织，按照原子尺寸因子 $\Delta r/\bar{r}$ 和相互作用参数 Ω 分别作为 X-Y 轴进行整理的结果。Δr 如果在 15%之内，则形成固溶体。Δr 在 15%以上则为非晶体。原子间相互排斥的组合（$\Omega^{L}_{AB}>0$），则无论 Δr 如何，都将获得微细的混合组织。这里 Ω^{L}_{AB} 是液相中的相互作用参数，采用了 Miedema 研究组的数据（见图 3.7 所示）。

另外，关于“原子尺寸因子的临界值为什么会是 15%?”的问题请参照 Darken-Gurry 的教科书：***Physical Chemistry of Metals***，McGraw-Hill（1953），75～79。

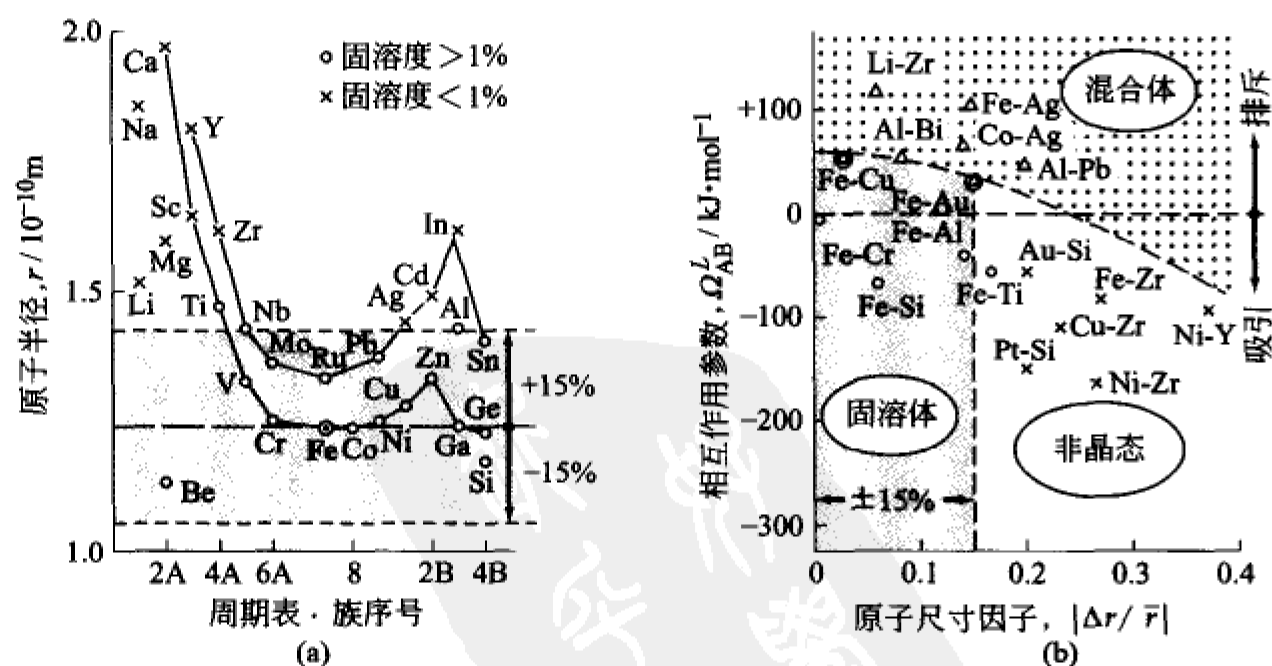


图 3 (a) Fe-X 系的相互固溶度与原子半径差的关系；(b) 机械合金化后所得到合金组织

4　相图的热力学

相图被称作材料的“地图”。这个地图过去只能靠实验来建立，可是近年来，通过实验、计算机和热力学的互相补充和协助，已经能够预测复杂的多元系相图。但是，即使拿到了正确的“地图”，如果不知道它的使用方法那也不过就是拿到个装饰品，所以应当注意领会“地图”的意义，使其在新材料的研究、开发过程中发挥更大的作用。

4.1　两相平衡的基本法则

4.1.1　公切线法则

如图 4.1(a) 所示，单元系（纯物质 A）的Ⅰ相和Ⅱ相平衡时，两相的自由能 G_A^{I} 和 G_A^{II} 处于曲线的交叉点，因而要求公式（4.1）成立［参照图 2.7(c)］。

$$G_A^{\mathrm{I}} = G_A^{\mathrm{II}} \qquad \text{［单元系相平衡条件］} \qquad (4.1)$$

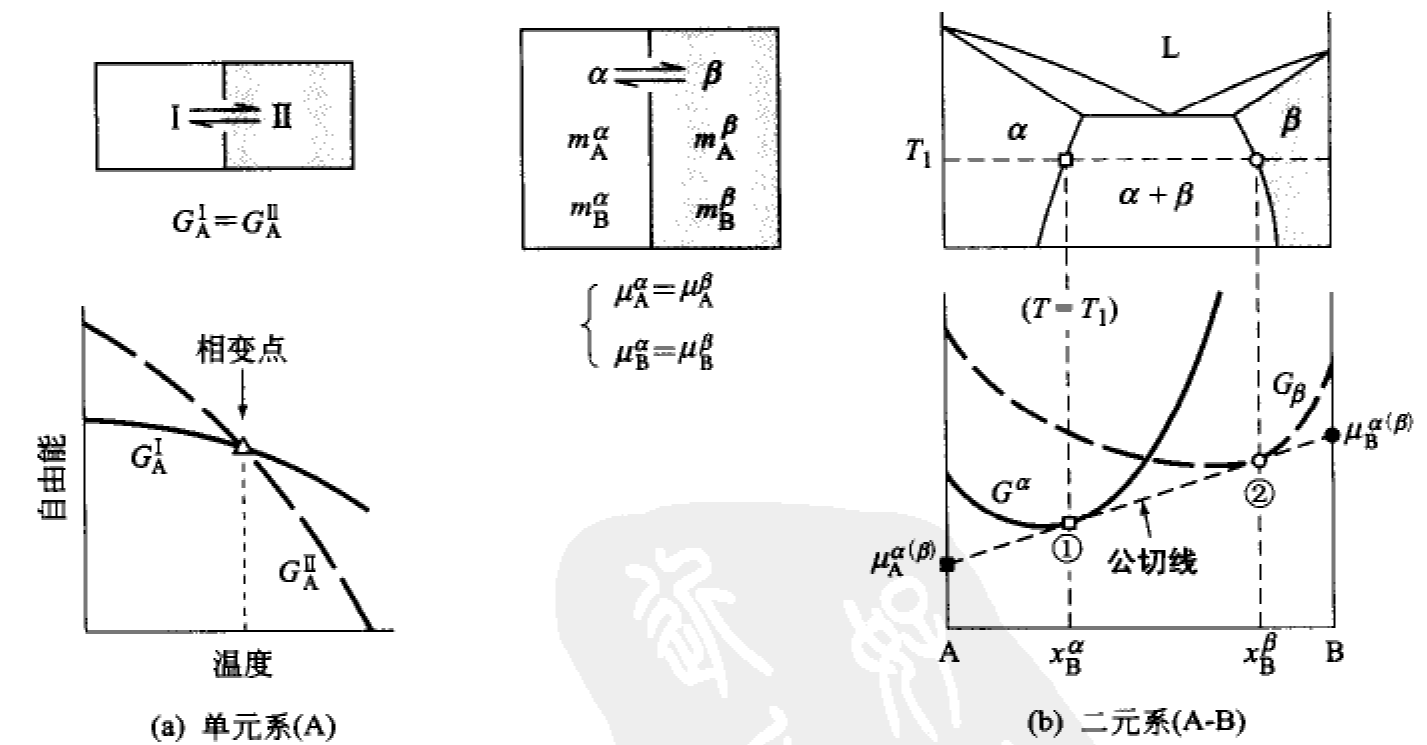


图 4.1　单元系和二元系的两相平衡条件

(a) 单元系中自由能的交叉点是平衡温度；(b) 二元系中公切线的切点①和②是平衡成分

那么，A-B 二元系中的 α 相和 β 相的平衡条件应该如何表示呢？吉布斯

在 1873～1879 年发表了他不朽的论文“论不均匀物质系统的平衡”，用联立方程式（4.2）表示了 α 相与 β 相的平衡条件[1]。

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha=\mu_A^\beta\\ \mu_B^\alpha=\mu_B^\beta\end{aligned}\right\}\text{[二元系的相平衡条件]}\qquad(4.2)$$

如图 4.1(b) 所示那样，α 相和 β 相分别是由 m_A^α 和 m_A^βmol 的 A 原子和 m_B^α 和 m_B^βmol 的 B 原子构成的，而 A 和 B 的总量（$m_A^\alpha+m_A^\beta+m_B^\alpha+m_B^\beta$）是 1mol。这时如果使用在第 3 章 3.4 节中学过的化学势的概念，可知 μ_i^α 是 α 相中的 i 组元原子为 1mol 时所具有的实质自由能，所以，α 和 β 两相的自由能的总和用公式（4.3）表示。

$$G^{\alpha+\beta}=\mu_A^\alpha\cdot m_A^\alpha+\mu_B^\alpha\cdot m_B^\alpha+\mu_A^\beta\cdot m_A^\beta+\mu_B^\beta\cdot m_B^\beta\qquad(4.3)$$

平衡状态的条件是 $G^{\alpha+\beta}=\min$，所以将组元 A、B 的微量 dm_A、dm_B 分别由 β 相移至 α 相时，根据极值条件 $dG^{\alpha+\beta}=0$，可以得到式（4.4）。

$$\begin{aligned}dG^{\alpha+\beta}&=\mu_A^\alpha\cdot dm_A^\alpha+\mu_B^\alpha\cdot dm_B^\alpha+\mu_A^\beta\cdot dm_A^\beta+\mu_B^\beta\cdot dm_B^\beta\\&=(\mu_A^\alpha-\mu_A^\beta)\cdot dm_A+(\mu_B^\alpha-\mu_B^\beta)\cdot dm_B\\&=0\end{aligned}\qquad(4.4)$$

如式（4.4）所示，要想在 dm_A、dm_B 为任一数值时式（4.4）都能成立，必须使式（4.2）能得到满足，所以，式（4.2）就是两相平衡的条件公式。

化学势 μ_A^α、μ_B^α 由 α 相的自由能曲线的切线与 A 轴和 B 轴的交点来表示，因此，图 4.1(b) 中的符号■和●分别对应于向自由能曲线 G^α 和 G^β 所画的公切线与 A、B 轴的交点，相当于 $\mu_A^{\alpha(\beta)}$、$\mu_B^{\alpha(\beta)}$，切点①和②分别对应于 α 相和 β 相的平衡成分。这就是所谓的“公切线法则”。

［例题 4.1］ 试计算 A-B 二元系相图。这时假设：液体（L）和固溶体（α）都是理想溶体；而且 A、B 的熔化熵根据理查德定律，其数值等于气体常数 R；另外 A、B 的液体和固体间的自由能差分别都与温度和熔点之间的差值成比例。

［解］ 根据式（3.43），A、B 两组元的化学势可写成

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^L&={}^0G_A^L+RT\ln(1-x_B^L)\\ \mu_A^\alpha&={}^0G_A^\alpha+RT\ln(1-x_B^\alpha)\\ \mu_B^L&={}^0G_B^L+RT\ln x_B^L\\ \mu_B^\alpha&={}^0G_B^\alpha+RT\ln x_B^\alpha\end{aligned}\right\}\qquad(4.5)$$

而且根据假定，两组元的固体与液体的自由能差与两组元的熔点 T_A、T_B 的关系分别为

$$\left.\begin{aligned} {}^0G_A^{\alpha} - {}^0G_A^{L} &= R(T - T_A) \\ {}^0G_B^{\alpha} - {}^0G_B^{L} &= R(T - T_B) \end{aligned}\right\} \tag{4.6}$$

液相 L 与固相 α 的平衡条件为

$$\left.\begin{aligned} &\mu_A^L = \mu_A^{\alpha} \\ &\qquad RT\ln(1 - x_B^L) = RT\ln(1 - x_B^{\alpha}) + R(T - T_A) \\ &\mu_B^L = \mu_B^{\alpha} \\ &\qquad RT\ln x_B^L = RT\ln x_B^{\alpha} + R(T - T_B) \end{aligned}\right\} \tag{4.7}$$

整理以上各式，可以得到液相线和固相线的表达式如式（4.8）。

$$\left.\begin{aligned} &\text{液相线} \quad x_B^L = \left[1 - \exp\left(\frac{T - T_A}{T}\right)\right] \Big/ \left[1 - \exp\left(\frac{T_B - T_A}{T}\right)\right] \\ &\text{固相线} \quad x_B^{\alpha} = \left[1 - \exp\left(\frac{T_A - T}{T}\right)\right] \Big/ \left[1 - \exp\left(\frac{T_A - T_B}{T}\right)\right] \end{aligned}\right\} \tag{4.8}$$

图 4.2(a) 所示是假定两组元的熔点分别为 $T_A = 1000$ K，$T_B = 500$ K 时的计算相图。图 4.2(b) 所示是 $T = 800$ K 时的自由能曲线。

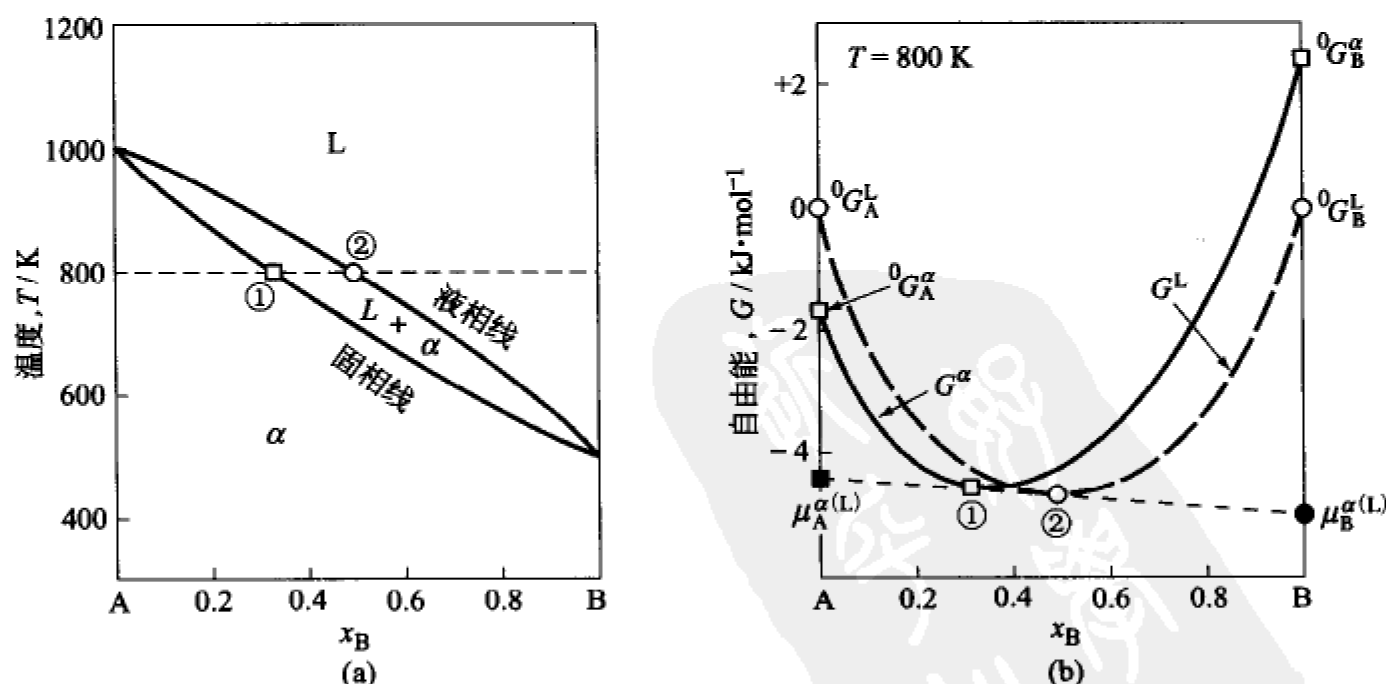


图 4.2　连续互溶型相图的计算实例

4.1.2 向多元系的扩展

二元系的相平衡条件式［式（4.2）］可以直接扩展到多元系。例如，A-B-C 三元系中的 α/β 两相间的相平衡，$\alpha/\beta/\gamma$ 三相间的相平衡可以分别表示成式（4.9）和式（4.10）的形式。

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha&=\mu_A^\beta\\ \mu_B^\alpha&=\mu_B^\beta\\ \mu_C^\alpha&=\mu_C^\beta\end{aligned}\right\}\quad\text{［A-B-C 三元系两相平衡条件］}\tag{4.9}$$

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^\alpha&=\mu_A^\beta=\mu_A^\gamma\\ \mu_B^\alpha&=\mu_B^\beta=\mu_B^\gamma\\ \mu_C^\alpha&=\mu_C^\beta=\mu_C^\gamma\end{aligned}\right\}\quad\text{［A-B-C 三元系三相平衡条件］}\tag{4.10}$$

与两个曲面相切的公切面有无数个，所以如图 4.3(a) 所示，α/β 的两相

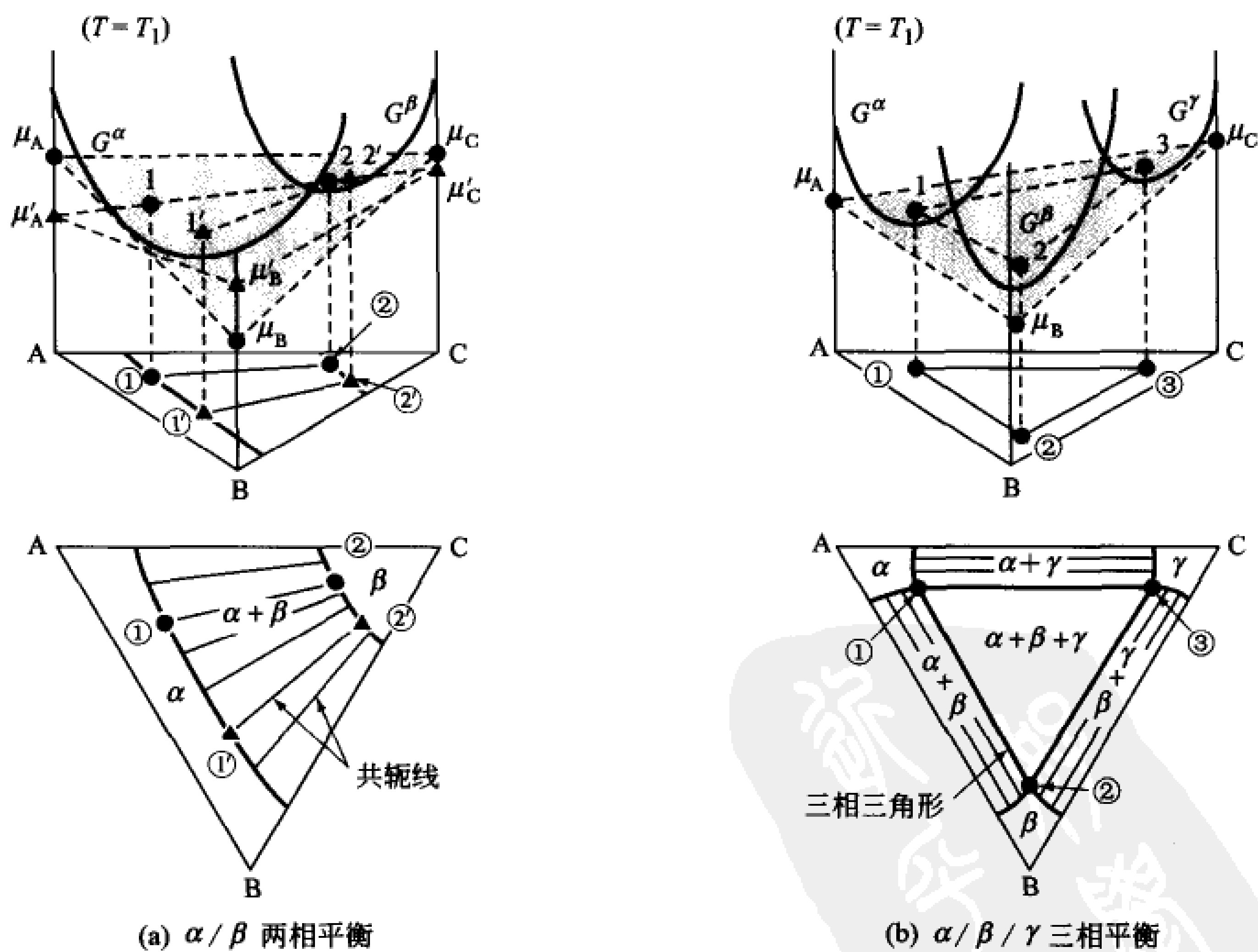


图 4.3 A-B-C 三元系中的两相平衡（公切面法则）
（上）自由能图；（下）等温截面图

平衡是由连接显示平衡两相成分的一系列共轭线①-②和①′-②′等来表示的。但是，在 $\alpha/\beta/\gamma$ 三相平衡时，与 3 个自由能曲面相切的公切面却只能有 1 个。图 4.3(b) 中的①-②-③表示相互平衡的 α、β、γ 等 3 个相的成分，被称作三相三角形。

[例题 4.2] 试计算 A-B-C 三元系相图。假设：在液相状态（L）下，A、B、C 三组元能相互溶合形成理想溶体；而在固态（S）下，A、B、C 三组元间却完全没有溶解度。另外 A、B、C 的熔化熵等于气体常数 R，而且各组元的固体和液体间的自由能差都分别与该温度和各自熔点之间的差值成比例。

[解] 液相中各组元的化学势为

$$\left.\begin{aligned}\mu_A^L &= {}^0G_A^L + RT\ln x_A^L \\ \mu_B^L &= {}^0G_B^L + RT\ln x_B^L \\ \mu_C^L &= {}^0G_C^L + RT\ln x_C^L\end{aligned}\right\} \tag{4.11}$$

根据问题的假设，各组元的晶体与液体的自由能之间有下面的关系。

$$\left.\begin{aligned}{}^0G_A^S &= {}^0G_A^L + R(T - T_A) \\ {}^0G_B^S &= {}^0G_B^L + R(T - T_B) \\ {}^0G_C^S &= {}^0G_C^L + R(T - T_C)\end{aligned}\right\} \tag{4.12}$$

由式（4.11）和式（4.12）可以求得 A、B、C 的晶体与液相的两相平衡公式如下[1]。

$$\text{A/L 平衡}(\mu_A^L = {}^0G_A^S) \qquad x_A^L = \exp\left(\frac{T - T_A}{T}\right) \tag{4.13A}$$

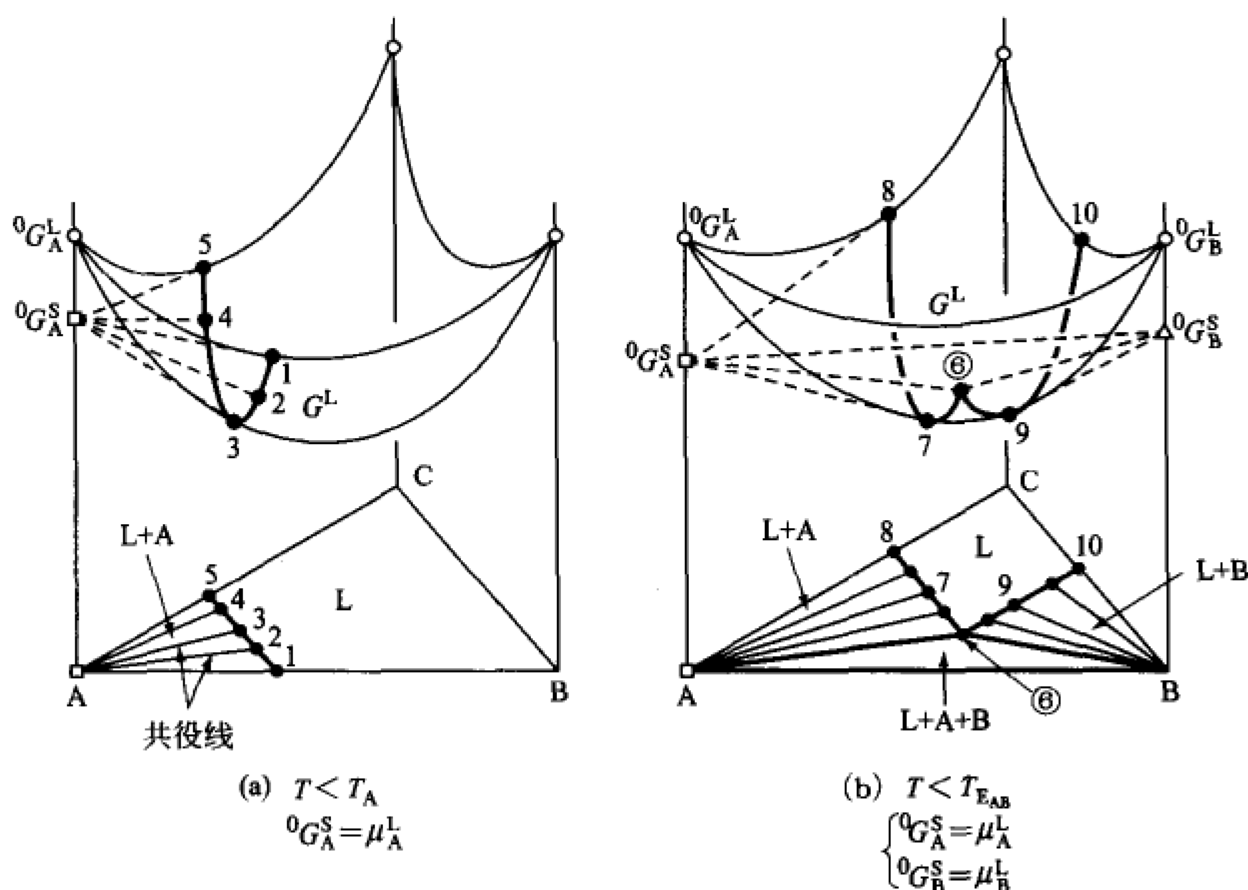
$$\text{B/L 平衡}(\mu_B^L = {}^0G_B^S) \qquad x_B^L = \exp\left(\frac{T - T_B}{T}\right) \tag{4.13B}$$

$$\text{C/L 平衡}(\mu_C^L = {}^0G_C^S) \qquad x_C^L = \exp\left(\frac{T - T_C}{T}\right) \tag{4.13C}$$

图 4.4(a) 是显示液相与 A 晶体之间平衡［式（4.13A）］的自由能图。1-2-3-4-5 是 A 组元的液相面（也称为初晶面）。

图 4.4(b) 是显示 A、B 晶体与液相平衡的自由能图。由于固相没有溶

[1] 由于晶体中没有溶解度，所以 A 晶体中 B 组元的化学势 μ_A^B 等也就没有意义了。这时 A 晶体与液体的平衡就不必用式（4.9）的联立方程式表示，可以只用式（4.13A）表示。



(a) $T<T_A$
$^0G_A^S=\mu_A^L$

(b) $T<T_{E_{AB}}$
$\begin{cases}^0G_A^S=\mu_A^L \\ ^0G_B^S=\mu_B^L\end{cases}$

图 4.4 共晶型三元系的自由能图
(a) 与 A 晶体平衡的液相（A 组元的液相面或初晶面）的成分；
(b) A 晶体、B 晶体与液相的三相平衡（单变系共晶）

解度，所以表示三相平衡的式（4.10）被简化，通过解下面的联立方程式可以求出液相的平衡成分⑥。

$$\text{A/B/L 三相平衡}\begin{pmatrix}\mu_A^L={}^0G_A^S \\ \mu_B^L={}^0G_B^S\end{pmatrix} \qquad \begin{cases}x_A^L=\exp\left(\dfrac{T-T_A}{T}\right) \\ x_B^L=\exp\left(\dfrac{T-T_B}{T}\right)\end{cases}$$

这个液相平衡成分是表示在凝固时发生共晶反应（L→A＋B）时的液相成分与温度之间的关系，所以称为单变系共晶线［关于单变系请参看下一节（相律）］。

图 4.5 中给出了 A、B、C 的熔点分别为 $T_A=1000$ K，$T_B=800$ K，$T_C=600$ K 时的计算相图。如在分图（b）中所示的那样，先计算与固相平衡的液相的成分，然后加以综合，可以求出分图（a）中所示的液相面（也称初晶面）和共晶点。A、B、C 晶体的初晶面相交的交线的最低点 E 表示发生三元共晶反应（L→A＋B＋C）的成分。A、B 的初晶面的交叉曲线 E_{AB}-E

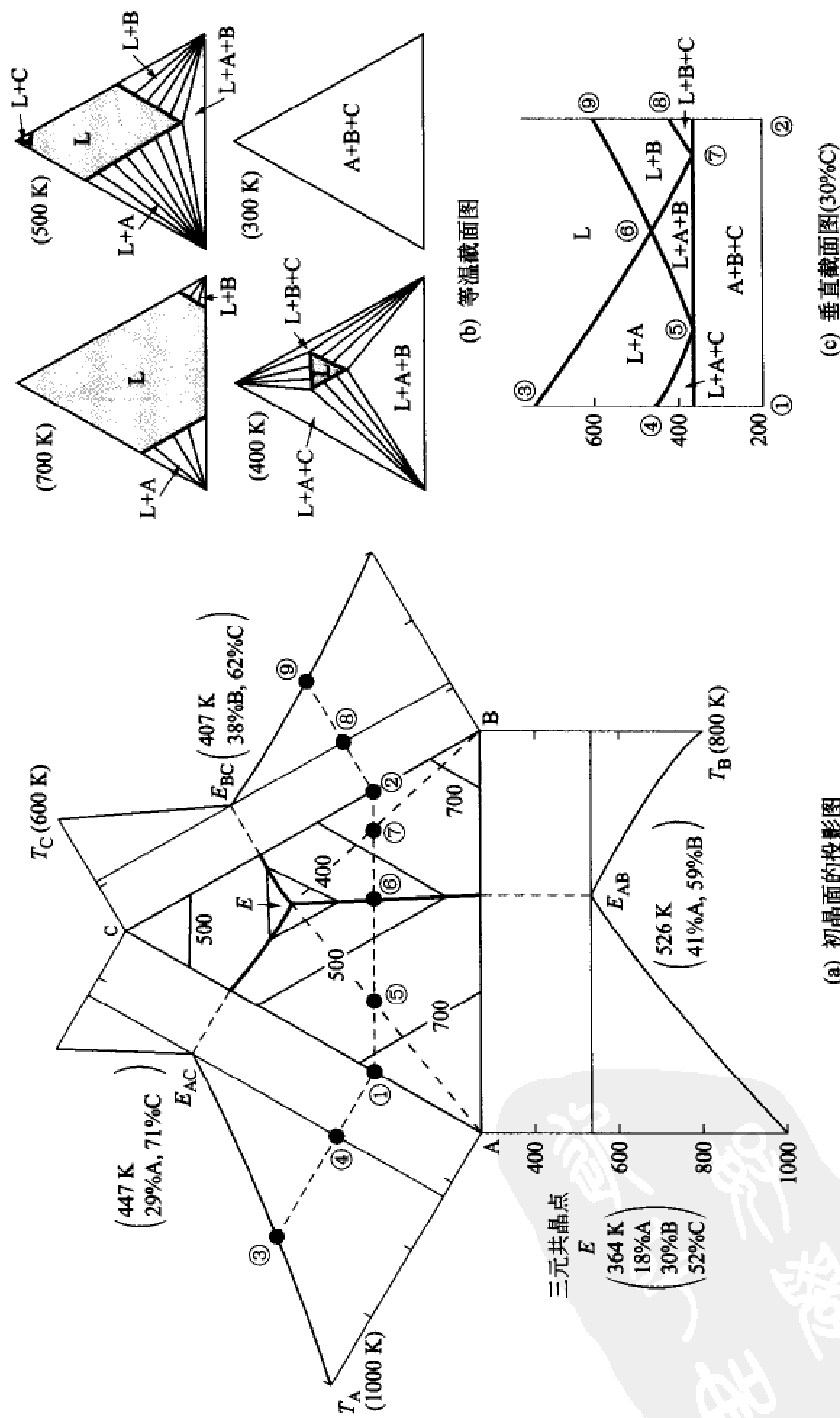


图 4.5 共晶型三元系相图的计算实例

表示的是前述的发生单变系共晶反应（L→A+B）的成分。另外，分图（c）中所示的垂直截面图是沿特定的成分线①-②的纵截面图，为了易于理解三维的三元相图经常采用这种形式。

4.1.3 吉布斯相律

现在将前项所述的 A-B-C 三元系的相平衡条件公式做进一步的扩展，进而探讨 n 元系中多相平衡的条件。

为使异相平衡得以成立，必须使各组元的化学势相等。平衡条件关系式的总数应该等于下面的联立方程式中写出的等号总数，即 $n(q-1)$。这里 q 是相的数目。

平衡条件关系式

$$\text{组元数 } n\left\{\begin{array}{l}\mu_A^1=\mu_A^2=\cdots=\mu_A^q\\ \mu_B^1=\mu_B^2=\cdots=\mu_B^q\\ \quad\cdots\\ \mu_n^1=\mu_n^2=\cdots=\mu_n^q\end{array}\right.$$

等号总数：$n(q-1)$

成分变量

$$\text{相数 } q\left\{\begin{array}{l}1:\ x_A^1,x_B^1,\cdots,x_n^1=1-\sum x_i^1\\ 2:\ x_A^2,x_B^2,\cdots,x_n^2=1-\sum x_i^2\\ \quad\cdots\\ q:\ x_A^q,x_B^q,\cdots,x_n^q=1-\sum x_i^q\end{array}\right.$$

成分变量的总数：$q(n-1)$

另一方面，由于成分变量的总数是上面所给出的是 $q(n-1)$，所以独立成分变量的总数为

$$f_C=q(n-1)-n(q-1)=n-q \tag{4.14}$$

相平衡不仅要决定于成分，而且要决定于温度 T 和压力 P，所以独立成分变量的总数为

$$f=f_C+2$$

$$f=n-q+2 \quad \text{[一般相平衡]} \tag{4.15}$$

不过，对于只有液相和固相的相平衡，只要不出现超高压，几乎与压力

没有关系，这时关系式（4.16）是很实用的。

$$f'=n-q+1 \quad [压力不作为变量时的相平衡] \qquad (4.16)$$

式（4.15）和式（4.16）就是吉布斯相律（或简称相律），f（或 f'）被称作自由度。自由度＝0 的情况被称作不变系，自由度＝1 的情况被称做单变系。例如

不变系　图 4.5(a) 中所示三元共晶点 E(L、A、B、C 四相平衡）$f'=3-4+1=0$

单变系　图 4.4(b) 所示单变系共晶（L、A、B 三相平衡）$f'=3-3+1=1$

［例题 4.3］ 试改正图 4.6(a) 所示二元系相图中的错误。

［解］ 二元系的自由度 $f'=3-q$，所以相互平衡的相数应 $q\leqslant 3$。如果分图（a）是正确的，则将如 $T=T_1$ 时的自由能图（a′）所示，L、α、β、γ 等 4 相有公切线，这违反了相律的制约。图（b）所示是修正相图的一例。

这类错误，在缺乏分析地采用实验相图时是会经常出现的。

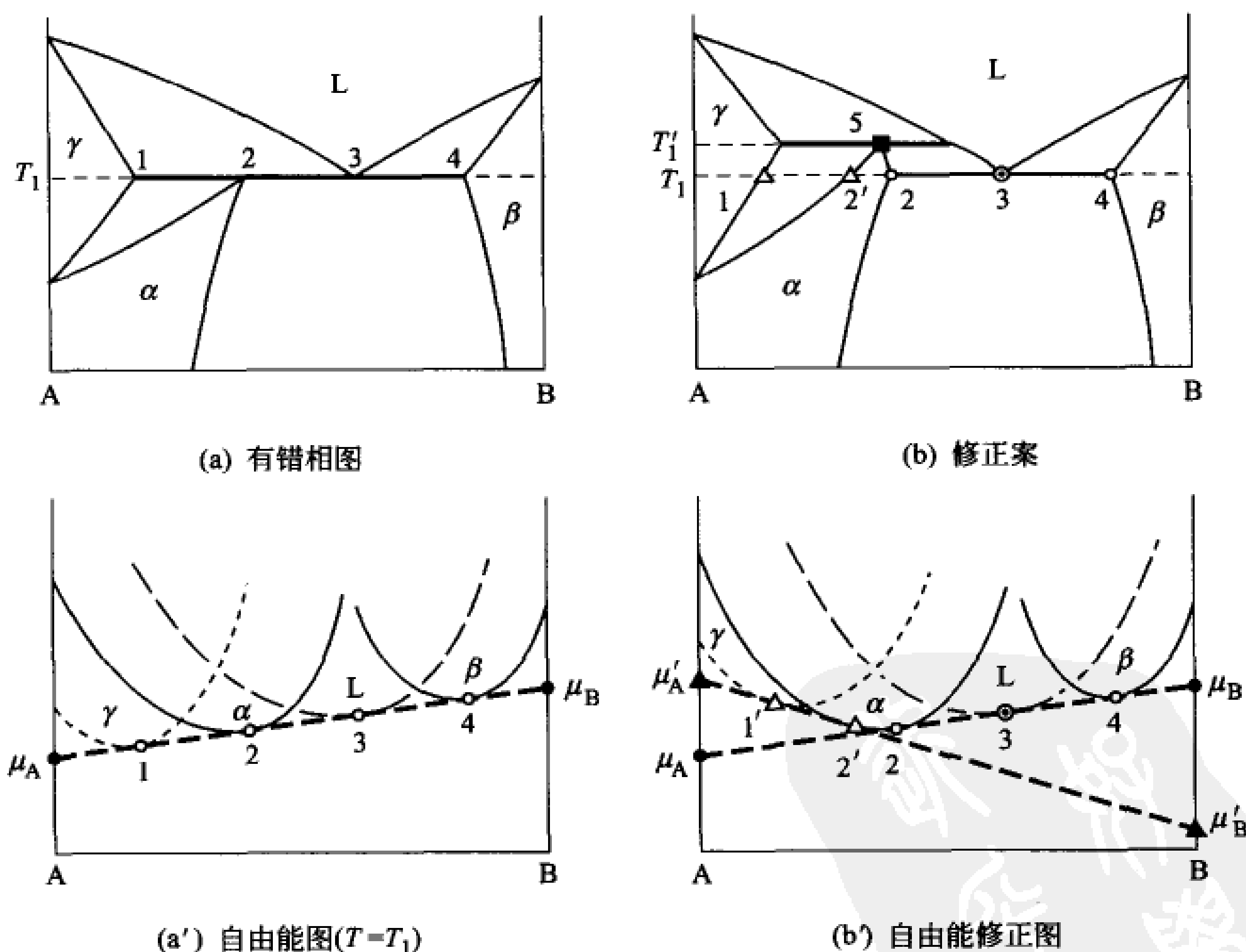


图 4.6　对有错相图修正的一例

5 点（标记■）是一个包晶反应（$\gamma+L\rightarrow\alpha$），容易产生很大的过冷；
3 点（标记⊙）是一个共晶反应（$L\rightarrow\alpha+\beta$），只需很小的过冷度即可进行

4.2 液相线和固相线

4.2.1 连续互溶型相图

多元系中的液相与固相的平衡问题，对于凝固现象的控制、化合物的液相合成等问题的分析来说是一定会遇到的。首先，来探讨下面的一个连续互溶型相图的例题。

［例题 4.4］ 半导体的相图如图 4.7(a) 所示，一般来说，液相线与固相线之间的宽度明显的比较大，试分析其原因是什么。

［解］ 将 A-B 系的液相 L 和固相 α 中的两组元的化学势用正规溶体模型的式（3.43）来描述，两相平衡的条件可以表示成如下的形式。

$$\mu_A^L=\mu_A^\alpha \qquad \ln\frac{1-x_B^\alpha}{1-x_B^L}=\frac{\Delta S_A^m}{R}\left(\frac{T_A-T}{T}\right)+\frac{\Omega_{AB}^L}{RT}(x_B^L)^2-\frac{\Omega_{AB}^\alpha}{RT}(x_B^\alpha)^2 \tag{4.17}$$

$$\mu_B^L=\mu_B^\alpha \qquad \ln\frac{x_B^\alpha}{x_B^L}=\frac{\Delta S_B^m}{R}\left(\frac{T_B-T}{T}\right)+\frac{\Omega_{AB}^L}{RT}(1-x_B^L)^2-\frac{\Omega_{AB}^\alpha}{RT}(1-x_B^\alpha)^2 \tag{4.18}$$

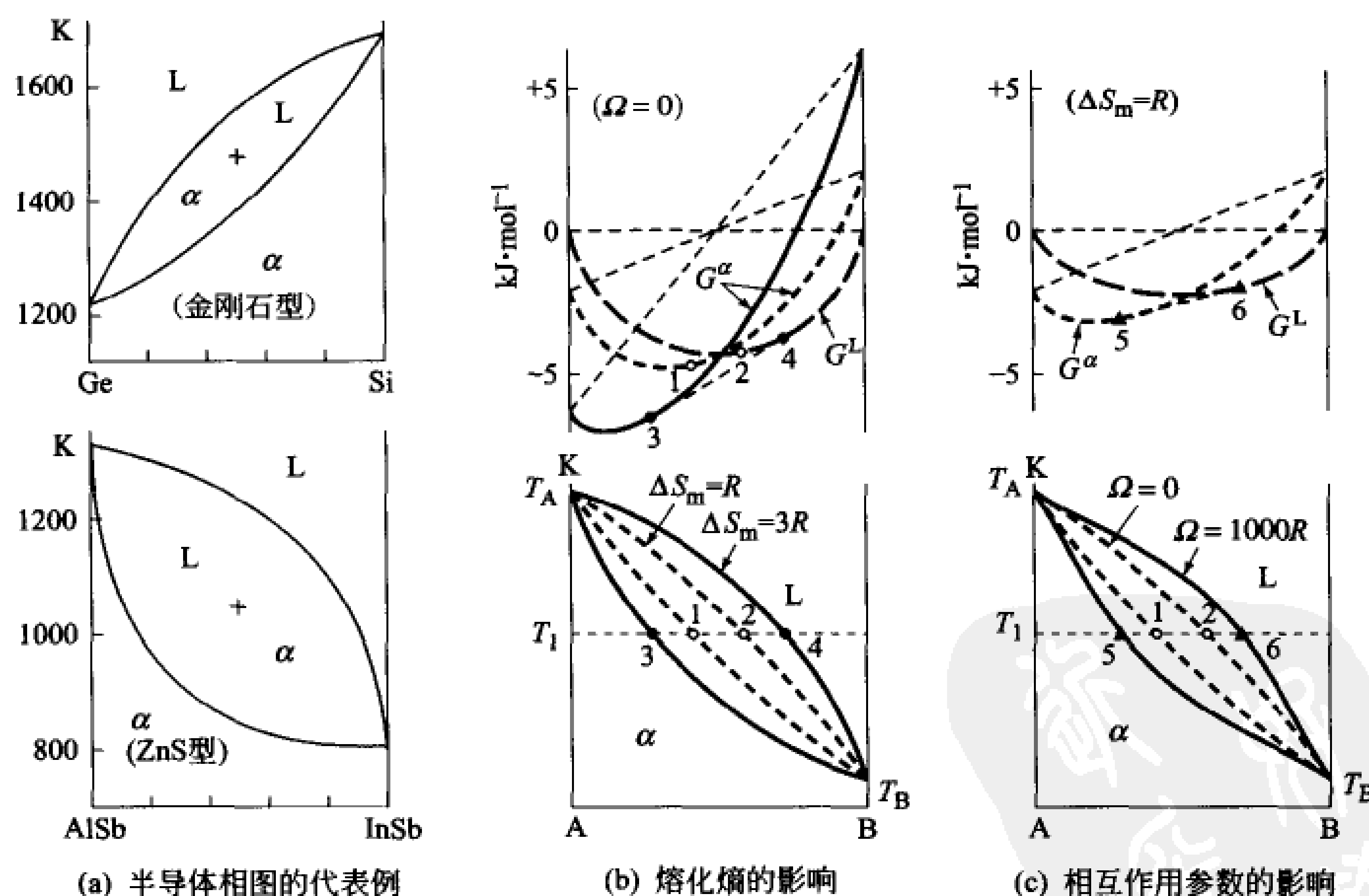


图 4.7 决定液相线和固相线形状的基本因素

这里，A、B 的熔化熵被分别表示成 ΔS_A^m 和 ΔS_B^m，固相与液相的自由

能差可以写成近似式（4.19）。

$$\left.\begin{aligned}{}^0G_A^\alpha-{}^0G_A^L=\Delta S_A^m(T-T_A)\\{}^0G_B^\alpha-{}^0G_B^L=\Delta S_B^m(T-T_B)\end{aligned}\right\}\tag{4.19}$$

液相线-固相线之间的宽度决定于①两组元的熔化熵；②两相中相互作用参数的数值。首先，为了考察熔化熵的影响，假定 $\Omega^L=\Omega^\alpha=0$，$\Delta S_A^m=\Delta S_B^m=3R$。这时，如图 4.7(b) 所示，液相线-固相线之间的宽度（●-●）是 $\Delta S_A^m=\Delta S_B^m=R$ 时的宽度（○-○）的 3 倍左右。

Si、Ge、InSb 是共价键结合的晶体，熔化熵 $\Delta S_{Si}^m\approx30\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$、$\Delta S_{Ge}^m\approx30\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$、$\Delta S_{InSb}^m\approx60\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$左右，所以，以它们为组元的溶体的液相线和固相线之间的宽度一般来说都很大。

其次，为了了解 A、B 原子之间的相互作用参数的影响，假定 $\Delta S_m=R$，$\Omega^L=\Omega^\alpha=1000R$。这时，自由能曲线如图 4.7(c) 所示那样，将成为浅锅底形，因此公切点（▲-▲）将向两侧扩展。

实际的 Ge-Si 系中，$\Omega_{GeSi}^L\approx9\ kJ\cdot mol^{-1}$；AlSb-InSb 系中，$L_{AlIn}^{Sb}\approx3\ kJ\cdot mol^{-1}$ [L_{AB}^C是亚点阵模型的相互作用参数，可参照式（3.24）]，由于 Ge 和 Si 之间，以及 Al 和 In 之间都是相互排斥的，因此可以看出液相线与固相线之间的宽度存在明显的宽展倾向。

另外，Ω^L 和 Ω^α 的数值存在明显差异时，液相线和固相线有时将出现最高点或最低点，关于其具体条件请参考［演练习题 4.2］。

4.2.2 低浓度区的液相线和固相线

对于实用合金来说，添加元素浓度很低的区域里的液相和固相平衡显得更为重要，因此将前面的式（4.17）和式（4.18）在 $x_B\ll1$ 的条件下加以整理并进行较详细的讨论。

首先，把式（4.17）和式（4.18）中含 x_B 很小的项省略掉，另外利用 $\ln(1-x_B)\approx-x_B$ 公式，分别进行如下的简化处理。

成分宽度
$$\Delta x_B^{\alpha/L}=x_B^L-x_B^\alpha=\frac{\Delta S_A^m}{RT_A}(T_A-T)\tag{4.20}$$

成分比
$$k_{A\text{-}B}^{\alpha/L}=\frac{x_B^\alpha}{x_B^L}=\exp\left[-\frac{\Delta S_B^m}{R}\left(\frac{T_A-T_B}{T_A}\right)+\frac{\Omega_{AB}^L-\Omega_{AB}^\alpha}{RT_A}\right]\tag{4.21}$$

上面的式（4.20）表明，在 $x_B\ll1$ 条件下的成分宽度是 A 组元的固有

特征，与添加元素的种类其实并无关系。而式（4.21）中的 $k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}$ 在凝固工程学中被表示成为 k_0，称作平衡分配系数，此系数越小凝固偏析越显著。

在分析凝固偏析时，除了 $k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}$ 之外，液相线的斜率和温度区间（也称凝固区间）也是重要的参数，可以由式（4.20）和式（4.21）求得如下。

液相线斜率
$$m^{L}_{A\text{-}B}=\frac{T_A-T^{\alpha}}{x^{L}_{B}}=\frac{RT_A}{\Delta S^{m}_{A}}\left(1-k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}\right) \tag{4.22}$$

温度区间（凝固区间）

$$\Delta T^{\alpha/L}_{A\text{-}B}=T^{L}-T^{\alpha}=\frac{RT_A}{\Delta S^{m}_{A}}\cdot\frac{\left(1-k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}\right)^2}{k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}}\cdot x^{\alpha}_{B} \tag{4.23}$$

如图 4.8（a1）和（a2）所示，$k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}$ 的数值越小，液相线的斜率就越大，特别是当 $k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}\rightarrow 0$（也就是 $x^{\alpha}_{B}\rightarrow 0$）时，液相线斜率便成为 $m^{\alpha/L}_{A\text{-}B}\rightarrow RT_A/\Delta S^{m}_{A}$，这是一个极限值，液相线斜率是不会超过这个极限值的。

图 4.8(b) 中总结了 Fe-X 各系的液相线，在周期表中央部位的 Fe 附近的 Cr、Ni 等 20 种元素的平衡分配系数 $k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}>0.5$，液相线斜率较小。而另一方面，C、B、P、S 等非金属，3A～5A 金属 Zr、Ti、Y 等元素的 $k^{\alpha/L}_{A\text{-}B}<0.5$，液相线的斜率比较大，常被用于制作 Fe 系非晶态合金。另外，即使添加元素 X

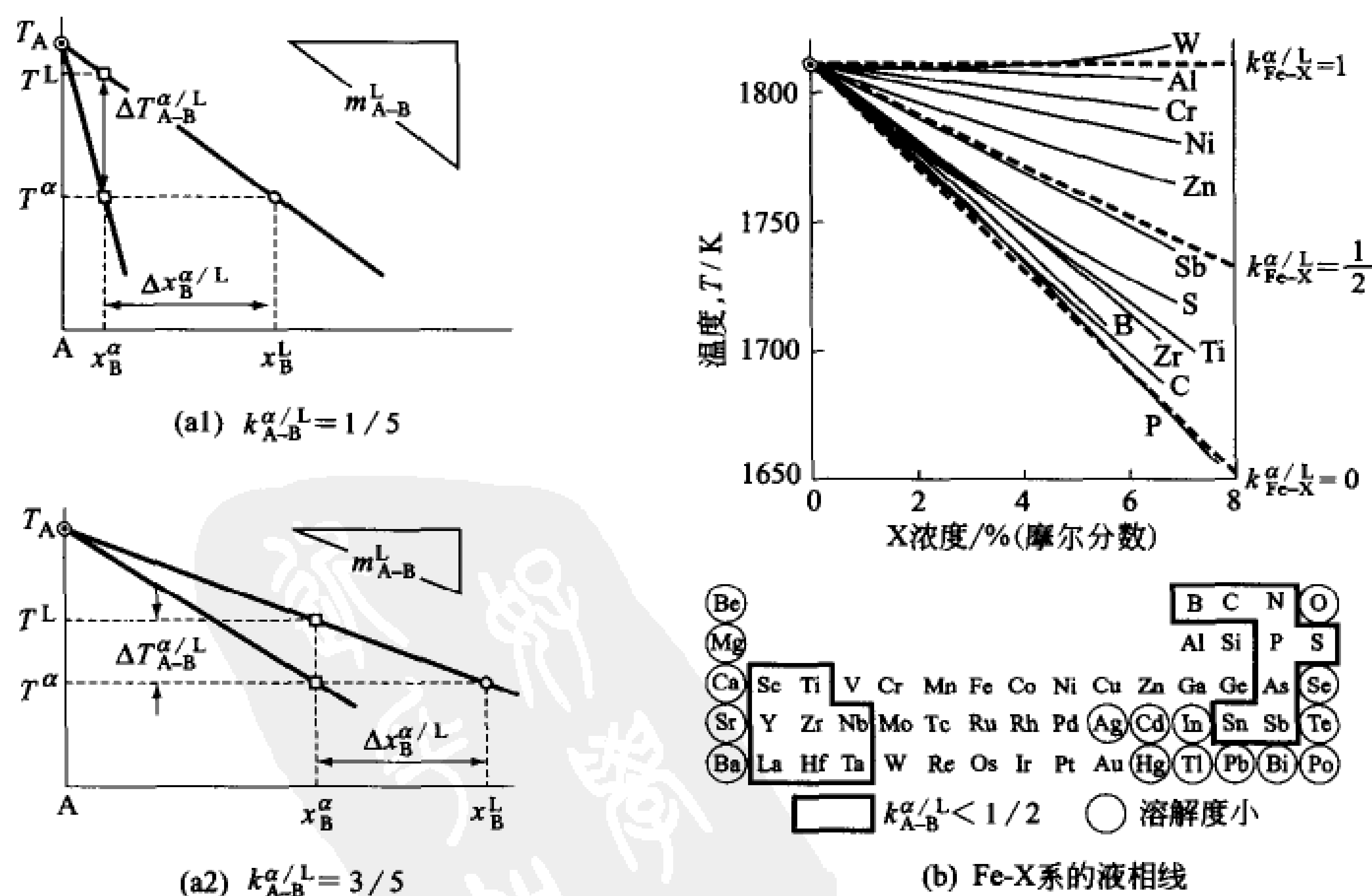


图 4.8　液相线的斜率、成分宽度和温度区间的关系

是低熔点元素，液相线的斜率也不一定就大（比如 Fe-Al、Fe-Zn 系等），这一现象的原因在式（4.21）中已经显示得很明白，这是因为 $k_{\text{A-B}}^{\alpha/\text{L}}$ 的数值不仅取决于（$T_\text{A}-T_\text{B}$），而且还要取决于（$\Omega_{\text{AB}}^{\text{L}}-\Omega_{\text{AB}}^{\alpha}$）的数值的缘故。

4.2.3 化合物的初晶线（液相线）

所谓液相线就是在冷却时由液相中最初产成晶体的温度，因此也叫做初晶线。这里，就下面两个问题对化合物 AB 的初晶线进行讨论如下。

［例题 4.5］ 晶体 A 与晶体 B 相互之间没有固溶度，但是，能形成比例为 1∶1 的化合物 AB(θ)。试计算该系中化合物的初晶线。这时，假设 A-B 系溶液为理想溶液；化合物生成自由能 $\Delta G_{\text{AB}}^{\text{f}}=G_{\text{AB}}^{\theta}-{}^0G_{\text{A}}^{\text{S}}-{}^0G_{\text{B}}^{\text{S}}=-25\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$；A、B 的熔点分别为 $T_\text{A}=1000\ \text{K}$，$T_\text{B}=500\ \text{K}$。A、B 的熔化熵为 $\Delta S_{\text{A}}^{\text{m}}=\Delta S_{\text{B}}^{\text{m}}=R$（气体常数）。

［解］ 液相、晶体 A、B 和化合物 AB 的自由能可分别按如下形式进行近似处理。

$$\left.\begin{aligned}&G^{\text{L}}={}^0G_{\text{A}}^{\text{L}}(1-x_{\text{B}}^{\text{L}})+{}^0G_{\text{B}}^{\text{L}}x_{\text{B}}^{\text{L}}+RT[(1-x_{\text{B}}^{\text{L}})\ln(1-x_{\text{B}}^{\text{L}})+x_{\text{B}}^{\text{L}}\ln x_{\text{B}}^{\text{L}}]\\&{}^0G_{\text{A}}^{\text{S}}={}^0G_{\text{A}}^{\text{L}}+R(T-T_\text{A})\\&{}^0G_{\text{B}}^{\text{S}}={}^0G_{\text{B}}^{\text{L}}+R(T-T_\text{B})\end{aligned}\right\}\tag{4.24}$$

$$G_{\text{AB}}^{\theta}={}^0G_{\text{A}}^{\text{L}}+{}^0G_{\text{B}}^{\text{L}}+R(T-T_\text{A})+R(T-T_\text{B})+\Delta G_{\text{AB}}^{\text{f}}\tag{4.25}$$

AB 相与液相的平衡关系如图 4.9(a) 的公切线①-②和②-③所示，可通过式（4.26）来计算❶。

$$G_{\text{AB}}^{\theta}=\mu_{\text{A}}^{\text{L}}+\mu_{\text{B}}^{\text{L}}={}^0G_{\text{A}}^{\text{L}}+RT\ln(1-x_{\text{B}}^{\text{L}})+{}^0G_{\text{B}}^{\text{L}}+RT\ln x_{\text{B}}^{\text{L}}\tag{4.26}$$

整理式（4.25）和式（4.26）可得到 AB 相的初晶线如式（4.27）。

$$\ln[x_{\text{B}}^{\text{L}}(1-x_{\text{B}}^{\text{L}})]=2-\frac{T_\text{A}+T_\text{B}}{T}+\frac{\Delta G_{\text{AB}}^{\text{f}}}{RT}\tag{4.27}$$

图 4.9(b) 所示是按式（4.27）计算的结果。

［例题 4.6］ 如果将［例题 4.5］中的数值做如下改变时，试计算相应相图所发生的变化。

化合物的生成能　$\Delta G_{\text{AB}}^{\text{f}}=G_{\text{AB}}^{\theta}-{}^0G_{\text{A}}^{\text{S}}-{}^0G_{\text{B}}^{\text{S}}=-5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

A、B 的熔点　$T_\text{A}=1500\ \text{K}$，$T_\text{B}=600\ \text{K}$

---

❶ 所谓自由能图是指对总量为 1mol 的原子所构成的各相的自由能的一种图示，所以此时对于化合物 AB 应该取 $G_{\text{AB}}^{\theta}/2$ 的数值。

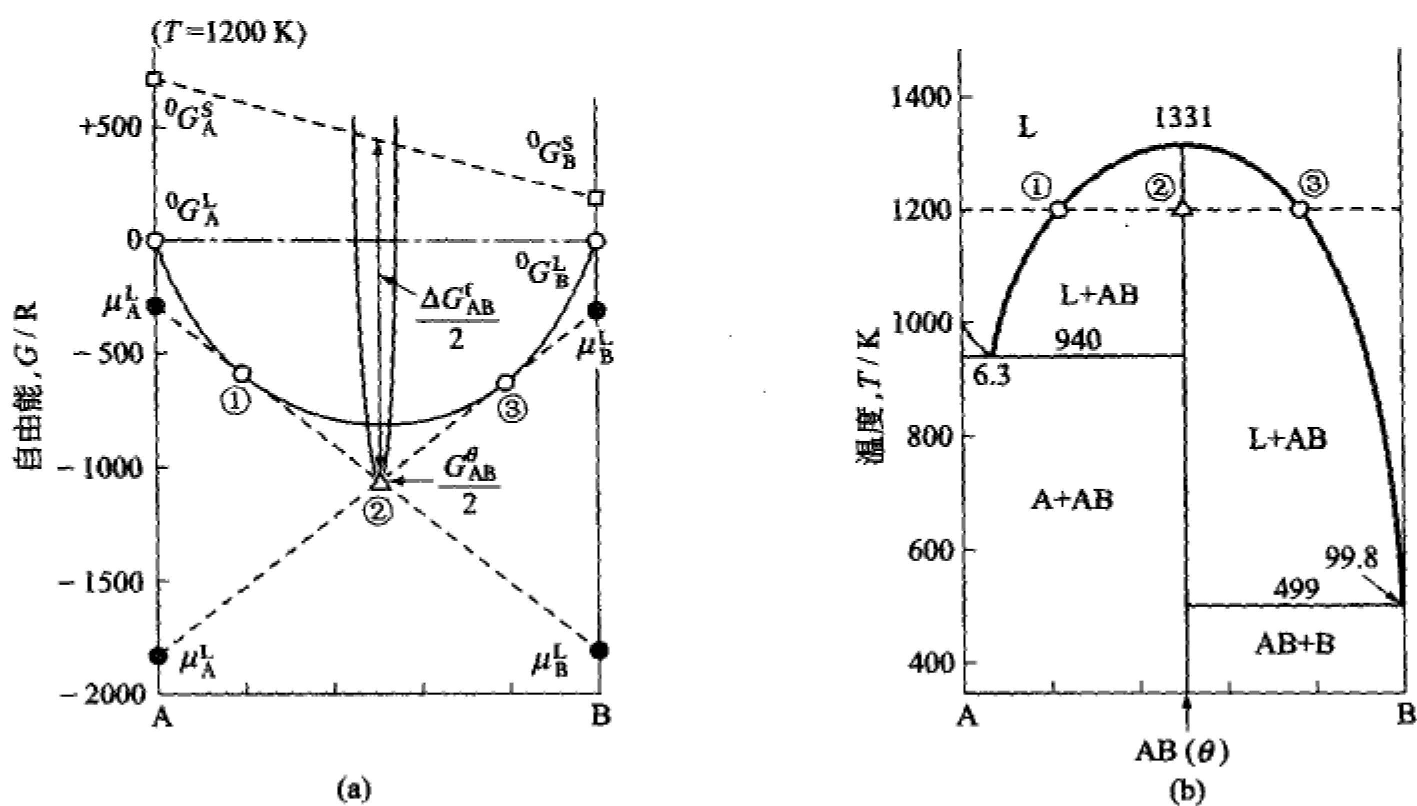


图 4.9　化合物初晶线的计算（Ⅰ）共晶型

Ⅲ-Ⅴ族半导体（如 GaAs 等）和Ⅱ-Ⅵ族化合物（如 CdS 等）的相图属于此类型者颇多；给出的自由能是用气体常数 R 除过的数值

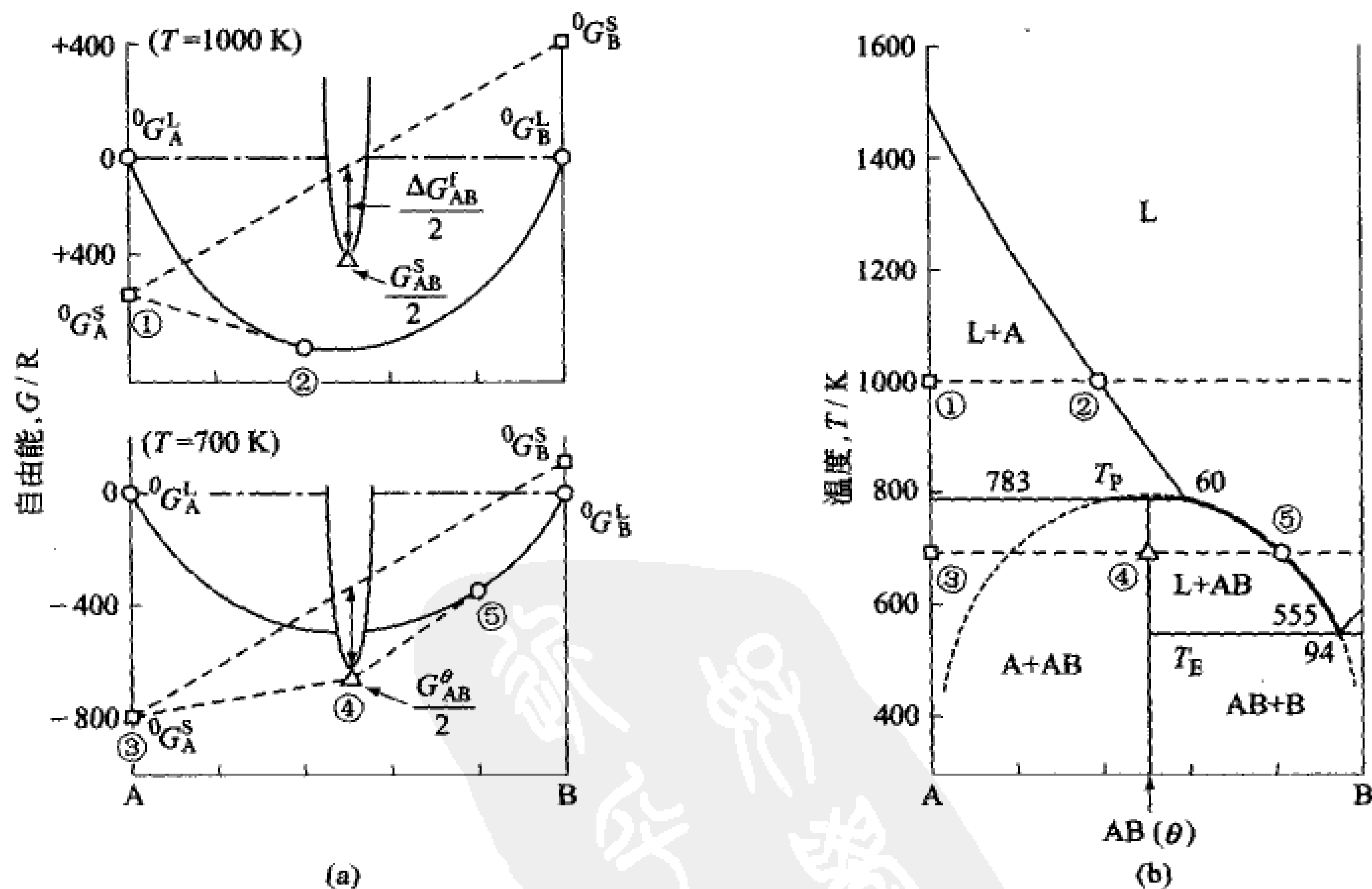


图 4.10　化合物初晶线的计算（Ⅱ）包晶＋共晶型

稀土元素-钴系（如 Sm-Co 等）的化合物相图中此类型者较多；

自由能是用气体常数 R 除过的数值

［解］ 化合物AB的初晶线计算公式（4.27）仍然成立，但是，由于A的熔点提高，AB的生成能变小等缘故，A晶体的初晶成分范围变宽，而AB初晶的生成则如图4.10(a)的公切线④-⑤的平衡关系所示，只能被限制在 T_P（包晶温度）和 T_E（共晶温度）之间的一个狭窄的温度范围内。

为了合成这样的化合物，或者采用方法①，即按1∶1的比例混合A、B的粉体，然后压实，在共晶温度以下长时间加热，通过A+B→AB的固相反应制备出AB的晶体；或者采用方法②，就是将成分为1∶1的液相快冷至 T_P 温度以下，抑制A晶体的生成，只让AB的晶体结晶出来的方法。总之要为此专门下些功夫。

4.3 溶解度线（固溶度线）

“溶解度线”或“固溶度线”是表示将组元B加入到A中时能够以怎样的浓度溶解的曲线，这是材料组织设计时的一个基本参数。这个溶解度线与前面提到的固相线、液相线一样，是通过对两相的自由能曲线画公切线，然后求出公切点的方式求得的。下面给出两个典型的例子。

4.3.1 相互溶解度线

［例题4.7］ 试求出表示晶体结构不同的A和B组元的相互溶解度近似表达式。

［解］ α 相和 β 相的自由能用正规溶体模型来近似处理时，两相的平衡条件可用关系式（4.28）表达［请参照式（3.43）］。

$$\left.\begin{aligned}&\mu_A^\alpha=\mu_A^\beta\\&{}^0G_A^\alpha+\Omega_{AB}^\alpha(x_B^\alpha)^2+RT\ln(1-x_B^\alpha)={}^0G_A^\beta+\Omega_{AB}^\beta(x_B^\beta)^2+RT\ln(1-x_B^\beta)\\&\mu_B^\alpha=\mu_B^\beta\\&{}^0G_B^\alpha+\Omega_{AB}^\alpha(1-x_B^\alpha)^2+RT\ln x_B^\alpha={}^0G_B^\beta+\Omega_{AB}^\beta(1-x_B^\beta)^2+RT\ln x_B^\beta\end{aligned}\right\}\tag{4.28}$$

如果 α、β 相的相互作用参数很小，Ω_{AB}^α、$\Omega_{AB}^\beta\ll RT$，而且固体和液体的自由能之间如式（4.12）一样，具有如下的关系，即

$$\left.\begin{aligned}{}^0G_A^{\alpha(\beta)}&={}^0G_A^L+R(T-T_A^{\alpha(\beta)})\\{}^0G_B^{\alpha(\beta)}&={}^0G_B^L+R(T-T_B^{\alpha(\beta)})\end{aligned}\right\}\tag{4.29}$$

那么，由式（4.28）和式（4.29）可以得到关系式（4.30）。

$$\left.\begin{aligned}\frac{1-x_B^{\alpha}}{1-x_B^{\beta}}&\approx\exp\left(\frac{T_A^{\alpha}-T_A^{\beta}}{T}\right)\\\frac{x_B^{\alpha}}{x_B^{\beta}}&\approx\exp\left(\frac{T_B^{\alpha}-T_B^{\beta}}{T}\right)\end{aligned}\right\}\tag{4.30}$$

图 4.11(a) 所给出的是 $T_A^{\alpha}=1000$ K，$T_A^{\beta}=300$ K，$T_B^{\alpha}=500$ K，$T_B^{\beta}=800$ K 时的计算结果。

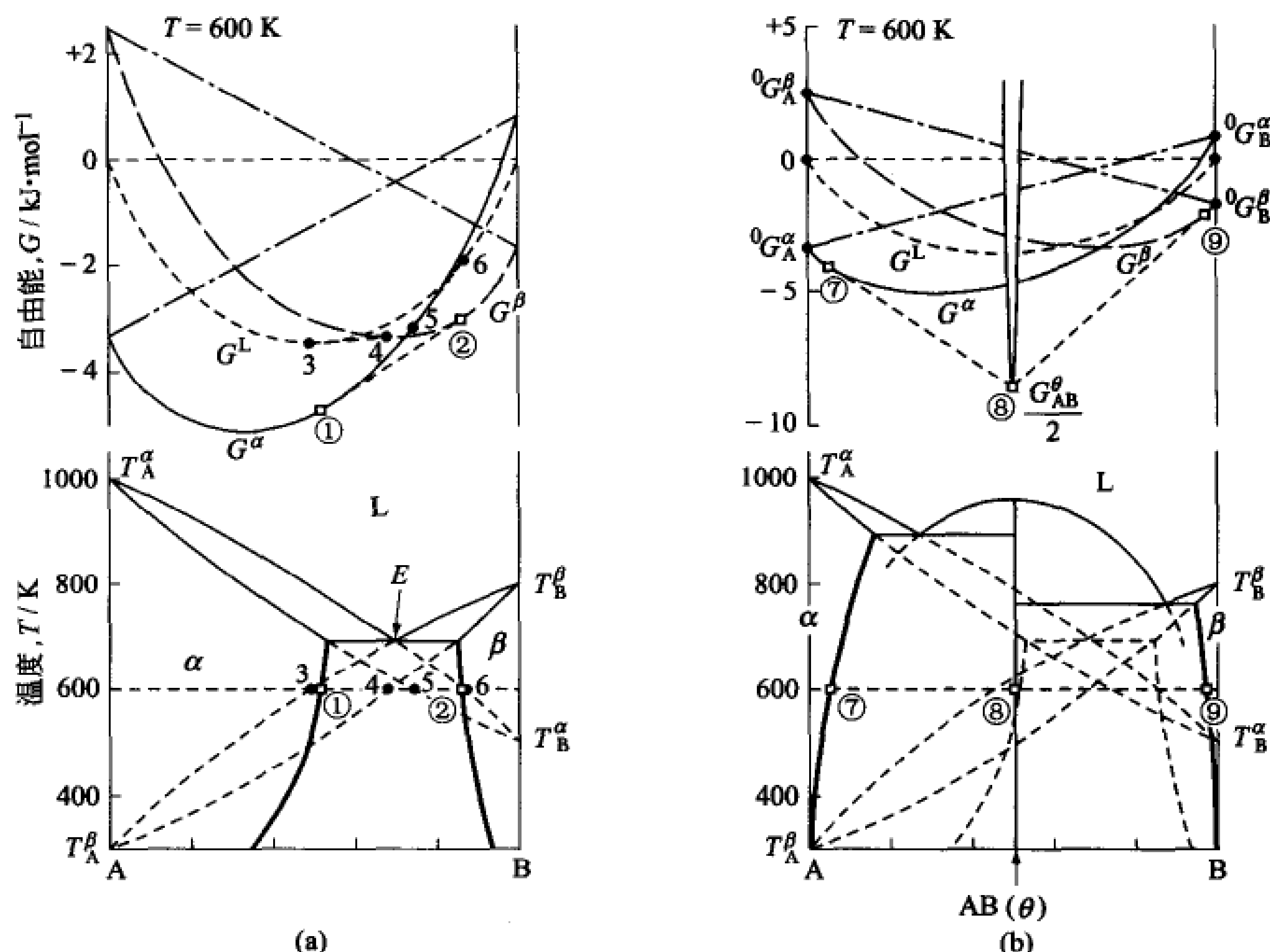


图 4.11 A-B 系的溶解度线

(a) 相互溶解度线；(b) 化合物的溶解度线（相图中的虚线是亚稳平衡线）

另外，图中的 3-4 和 5-6 是共晶点 E（$T=690$K）以下的亚稳态固相与液相自由能曲线的公切线。这种亚稳态的相平衡对于热力学分析来说有很重要的价值。考夫曼（L. Kaufman，1970 年）对很多二元相图中的亚稳相平衡进行了解析，预测了本属于亚稳态的晶体的熔点（图 4.11 的 T_A^{β}、T_B^{α}），开创了相图计算的新模式[2]。表 4.1 给出了代表性金属的 bcc、fcc、hcp 几种状态熔点的预测值。

4.3.2 化合物的溶解度线

［**例题 4.8**］ 试求出 A-B 系中的 AmBn 相（θ 相）在 α 相和 β 相中的溶

表 4.1 纯金属的 bcc、fcc、hcp 状态的熔点（黑体字为稳态熔点） 单位：K

元素	bcc	fcc	hcp	元素	bcc	fcc	hcp	金刚石
Al	94	**934**	541	Nb	**2750**	919	1339	
Be	**1560**	992	1545	Ni	1321	**1728**	1549	
Co	1435	**1768**	1701	Pb	347	**601**	500	
Cr	**2180**	1351	1379	Ru	1405	2104	**2607**	
Cu	1086	**1358**	1270	Si	442	−99	112	**1687**
Fe	**1811**	1801	1337	Sn	332	330	329	**505**
Li	**454**	392	366	Ti	**1943**	1421	1693	
Mg	759	709	**923**	W	**3695**	1940	2249	

注：N. Sanders, A. P. Miodownik and A. T. Dinsdale: CALPHAD, 12 (1988), 351（选萃）

解度的近似表达式。

［解］ 根据正规溶体模型，α（或 β）相中 A、B 两组元的化学势 $\mu_A^{\alpha(\beta)}$、$\mu_B^{\alpha(\beta)}$ 可以由式（3.43）近似描述，θ 相与 α（或 β）相之间的平衡可以由式（4.31）表达。

$$\begin{aligned} G_{AmBn}^{\theta} &= m\mu_A^{\alpha(\beta)} + n\mu_B^{\alpha(\beta)} \\ &= m^0G_A^{\alpha(\beta)} + n^0G_B^{\alpha(\beta)} + \Omega_{AB}^{\alpha(\beta)}[m(x_B^{\alpha(\beta)})^2 + n(1-x_B^{\alpha(\beta)})^2] \\ &\quad + RT\ln[(1-x_B^{\alpha(\beta)})^m(x_B^{\alpha(\beta)})^n] \end{aligned} \tag{4.31}$$

而化合物 AmBn 的生成自由能一般可由式（4.32）表示。

$$\Delta G_{AmBn}^{f} = G_{AmBn}^{\theta} - m^0G_A^{\alpha} - n^0G_B^{\beta} \tag{4.32}$$

所以，由式（4.31）和式（4.32）可以得到 θ 相在 α、β 相中的溶解度的近似表达式如下。

$$\alpha/\theta\text{平衡} \qquad x_B^{\alpha} \approx \exp\left[\frac{(\Delta G_{AmBn}^{f}/n) + ({}^0G_B^{\beta} - {}^0G_B^{\alpha}) - \Omega_{AB}^{\alpha}}{RT}\right] \tag{4.33}$$

$$\beta/\theta\text{平衡} \qquad 1 - x_B^{\beta} \approx \exp\left[\frac{(\Delta G_{AmBn}^{f}/m) + ({}^0G_A^{\alpha} - {}^0G_A^{\beta}) - \Omega_{AB}^{\beta}}{RT}\right] \tag{4.34}$$

在获得式（4.33）和式（4.34）时，省略了含 x_B^{α} 或 $1-x_B^{\beta}$ 的数值很小的各项并进行了整理。

图 4.11(b) 所示的是在假设 θ 相为 $m=n=1$ 的 AB，生成自由能 $\Delta G_{AB}^{f} = -12\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，而且 $T_A^{\alpha} = 1000$ K、$T_A^{\beta} = 300$ K、$T_B^{\alpha} = 500$ K、$T_B^{\beta} = 800$ K、$\Omega_{AB}^{\alpha(\beta)} = 0$ 等条件下的溶解度线计算结果。

4.3.3 化合物的溶解度积

BC 化合物在 A-B-C 三元系溶体中的溶解度，例如像 Fe-TiC 系和 Fe-

MnS 等系统那样，在实用上十分重要的系统很多。下面的例题将探讨这类问题的要点。

［**例题 4.9**］ 假定 A-B-C 系溶体(α 相）是正规溶体；化合物 BC（θ 相）中完全不溶解 A 组元。试求 θ 相在 α 相中的溶解度表达式。

［**解**］ α 相自由能的正规溶体表达式如关系式(4.35）所示［可参照式(3.16)］。

$$G^\alpha = {}^0G_A^\alpha \cdot x_A^\alpha + {}^0G_B^\alpha \cdot x_B^\alpha + {}^0G_C^\alpha \cdot x_C^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha \cdot x_A^\alpha x_B^\alpha + \Omega_{BC}^\alpha \cdot x_B^\alpha x_C^\alpha + \Omega_{CA}^\alpha \cdot x_C^\alpha x_A^\alpha + RT(x_A^\alpha \ln x_A^\alpha + x_B^\alpha \ln x_B^\alpha + x_C^\alpha \ln x_C^\alpha) \tag{4.35}$$

根据式（3.40)，这个 α 相中的 B、C 两组元的化学势的近似表达式为式（4.36)。

$$\left.\begin{aligned}
\mu_B^\alpha &= G^\alpha + \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B^\alpha}(1-x_B^\alpha) - \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_C^\alpha}x_C^\alpha \\
&= {}^0G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha x_A^\alpha(1-x_B^\alpha) + \Omega_{BC}^\alpha(1-x_B^\alpha)x_C^\alpha - \Omega_{CA}^\alpha x_C^\alpha x_A^\alpha + RT\ln x_B^\alpha \\
\mu_C^\alpha &= G^\alpha - \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_B^\alpha}x_B^\alpha + \frac{\partial G^\alpha}{\partial x_C^\alpha}(1-x_C^\alpha) \\
&= {}^0G_C^\alpha + \Omega_{BC}^\alpha x_B^\alpha(1-x_C^\alpha) + \Omega_{CA}^\alpha(1-x_C^\alpha)x_A^\alpha - \Omega_{AB}^\alpha x_A^\alpha x_B^\alpha + RT\ln x_C^\alpha
\end{aligned}\right\} \tag{4.36}$$

进而，可以求出 α 相与 θ 相平衡时的关系式如下。

$$G_{BC}^\theta = \mu_B^\alpha + \mu_C^\alpha$$

$$G_{BC}^\theta = {}^0G_B^\alpha + {}^0G_C^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha x_A^\alpha(1-2x_B^\alpha) + \Omega_{BC}^\alpha(x_B^\alpha + x_C^\alpha - 2x_B^\alpha x_C^\alpha) + \Omega_{CA}^\alpha(1-2x_C^\alpha)x_A^\alpha + RT\ln(x_B^\alpha x_C^\alpha) \tag{4.37}$$

将化合物 BC 的生成自由能表示成 $\Delta G_{BC}^f = G_{BC}^\theta - {}^0G_B^\alpha - {}^0G_C^\alpha$，则公式（4.37）可以整理成式（4.38）的形式。

$$x_B^\alpha \cdot x_C^\alpha = \exp\left[\frac{\Delta G_{BC}^f}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Omega_{AB}^\alpha x_A^\alpha(1-2x_B^\alpha)}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Omega_{BC}^\alpha(x_B^\alpha + x_C^\alpha - 2x_B^\alpha x_C^\alpha)}{RT}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\Omega_{CA}^\alpha(1-2x_C^\alpha)x_A^\alpha}{RT}\right] \tag{4.38}$$

图 4.12 所示是假设 $\Delta G_{BC}^f = -20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，$\Omega_{AB}^\alpha = \Omega_{BC}^\alpha = \Omega_{CA}^\alpha = 0$ 时的计算结果。

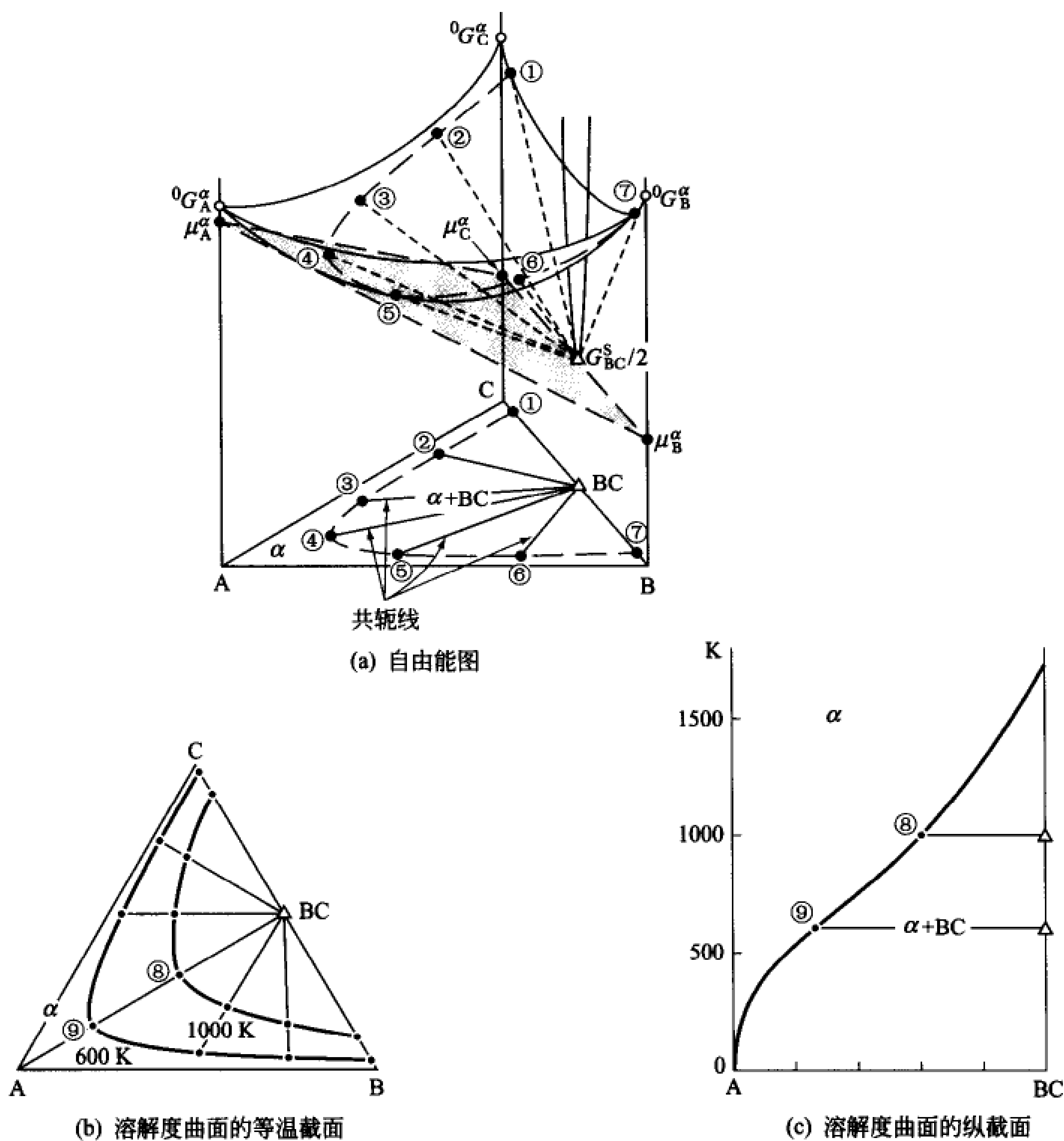


图 4.12　A-B-C 系中的化合物 BC 在 α 相中的溶解度曲面

(a) 自由能图中填充阴影的三角形是 α 相④与 BC 相的公切面；

(b) 是 600 K 和 1000 K 下 α 相与 BC 相的平衡；(c) 是沿 A-BC 线的纵截面

另外，在溶解度很小的范围内，式（4.38）可以简化成式（4.39）的形式。

$$x_B^\alpha \cdot x_C^\alpha \approx \exp\left[\frac{\Delta G_{BC}^f - \Omega_{AB}^\alpha - \Omega_{CA}^\alpha}{RT}\right] \qquad (4.39)$$

一般情况下，BmCn 化合物在 A-B-C 溶体中的溶解度在低浓度区域的近

似表达式为式（4.40）。

$$(x_{\mathrm{B}}^{\alpha})^m \cdot (x_{\mathrm{C}}^{\alpha})^n \approx \exp\left[\frac{\Delta G_{\mathrm{B}m\mathrm{C}n}^{\mathrm{f}} - m\Omega_{\mathrm{AB}}^{\alpha} - n\Omega_{\mathrm{CA}}^{\alpha}}{RT}\right] \tag{4.40}$$

在化工学和冶金学中使用下面形式的以常用对数表示的溶解度积。

$$\log[\mathrm{B}\%]^m[\mathrm{C}\%]^n = -\frac{\alpha_1}{T} + \alpha_2 \quad \text{［溶解度积公式］} \tag{4.41}$$

这里，$\alpha_1 = -\dfrac{\Delta G_{\mathrm{B}m\mathrm{C}n}^{\mathrm{f}} - m\Omega_{\mathrm{AB}}^{\alpha} - n\Omega_{\mathrm{CA}}^{\alpha}}{R\ln 10}$

$$\alpha_2 = \log\frac{w_{\mathrm{B}}^m \cdot w_{\mathrm{C}}^n}{w_{\mathrm{A}}^{m+n}} + 2(m+n)$$

其中的 w_{A}、w_{B}、w_{C} 是各组元的原子量。

4.4 两相分离曲线

4.4.1 溶解度间隙与失稳分解曲线

将液体 A 和液体 B 混合时，在临界温度 T_{C} 以下，有时是处于以 A 为主要组元的溶液 L_1 和以 B 为主要组元的溶液 L_2 的两种液相共存的状态［如图 4.13(a) 所示］。这个两相共存的领域叫作溶解度间隙（miscibility gap），把这个区域的边界线称作两相分离线。

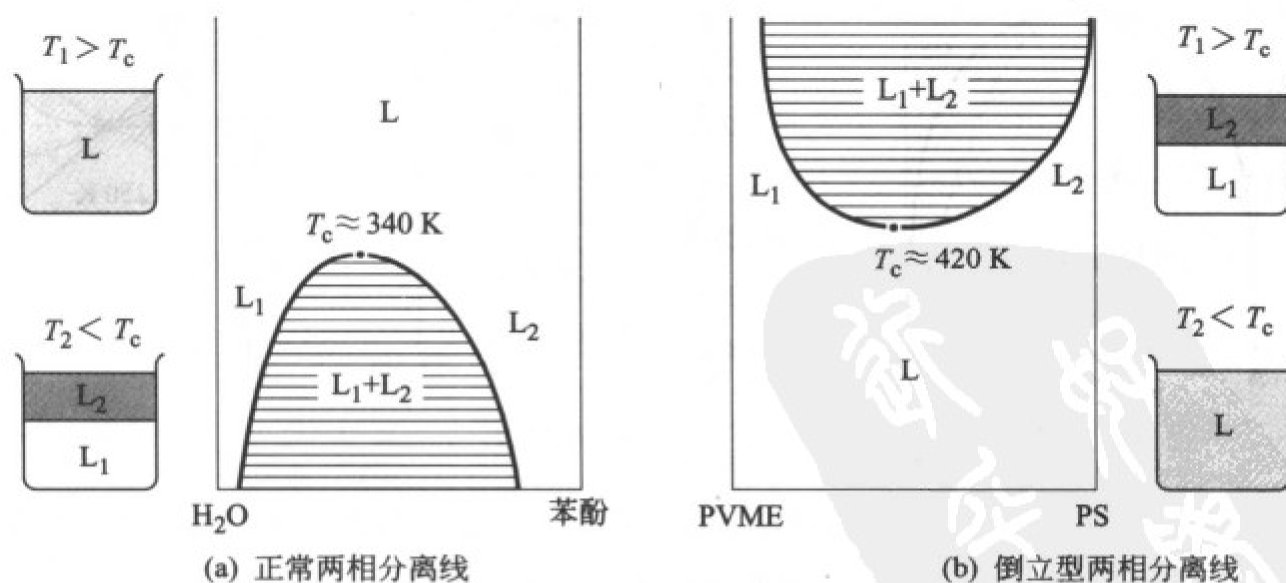


图 4.13 液态两相分离线（影线填充部分是溶解度间隙）
(b) 之 PVME 是聚尼龙・甲基醚（分子量 51500）；PS 是聚苯乙烯（分子量 20400）

不仅溶液能出现两相分离线，对于固溶体来说也常常出现两相分离线，这时能够形成特殊的细晶组织，这种细晶组织被称为失稳分解组织（也写作 spinodal 分解组织）。

另外，如图 4.13(b) 所示，在聚合物的复合系统或水和有机物的溶液中也能见到倒立的两相分离线，把这叫做“下临界温度型”（LCST 型）两相分离线，以便与正常的被称作“上临界温度型”（UCST 型）的两相分离线相区别❶。

［**例题 4.10**］ 试根据正规溶体模型分析两相分离线。

［**解**］ 根据正规溶体近似［式（3.16)］，A-B 系溶体的自由能可以表示成式（4.42）的形式。

$$G^{\alpha}={}^{0}G_{A}^{\alpha}(1-x_{B})+{}^{0}G_{B}^{\alpha}x_{B}+\Omega_{AB}^{\alpha}(1-x_{B})x_{B}+RT[(1-x_{B})\ln(1-x_{B})+x_{B}\ln x_{B}] \tag{4.42}$$

这里的分析只限于 α 相，没有必要考虑与其他相的自由能之间的差异，因此，选择二元的 α 相作为基准状态，只探讨 ${}^{0}G_{A}^{\alpha}={}^{0}G_{B}^{\alpha}=0$ 时的自由能（这里记作 ΔG^{α}）就可以了。

如图 4.14(b) 所示，ΔG^{α} 是左右对称的，所以两相分离线的成分（记号为□）就是 ΔG^{α} 的极小点，可以通过式（4.43）计算。

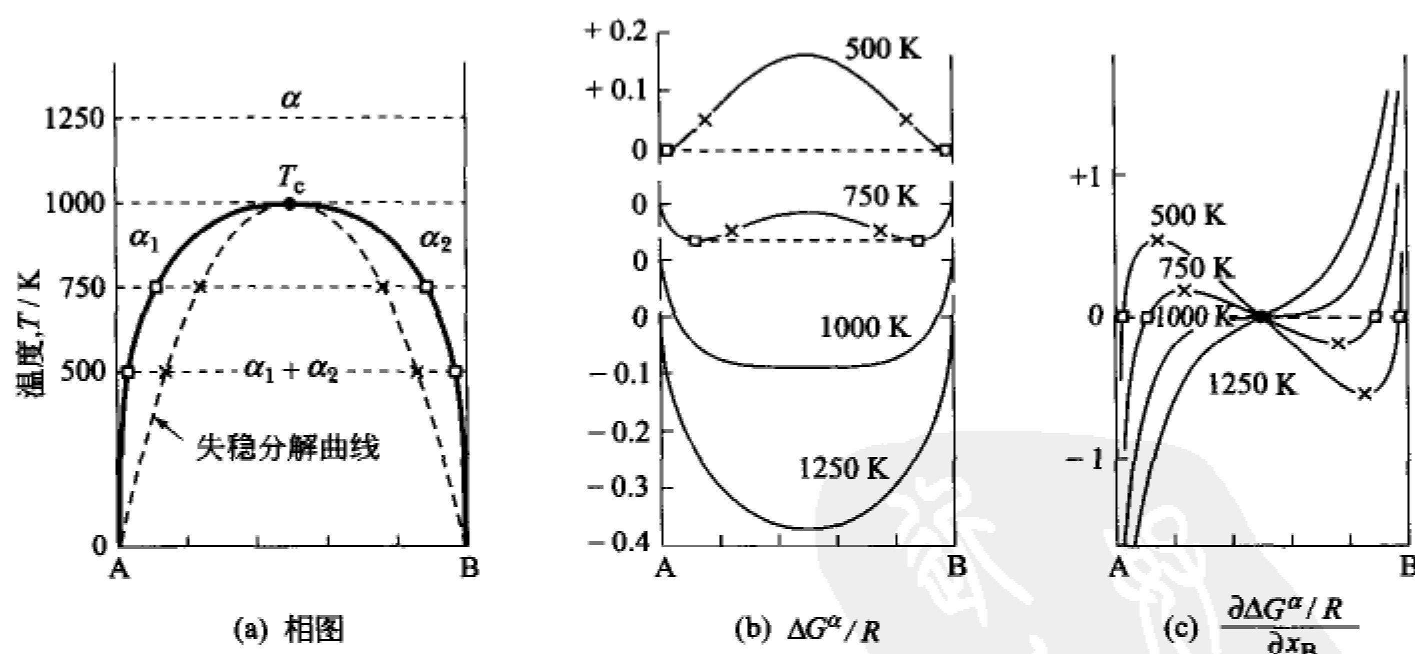


图 4.14 两相分离线和失稳分解线（spinodal 线）的分析（$\Omega_{AB}^{\alpha}=2000R$）（b）的纵轴标尺刻度的单位是 $0.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

❶ LCST 和 UCST 是 lower（和 upper）critical solution temperature 之略语。

$$0=\frac{\partial \Delta G^{\alpha}}{\partial x_{B}}=\Omega_{AB}^{\alpha}(1-2x_{B})+RT\ln\left(\frac{x_{B}}{1-x_{B}}\right) \text{［两相分离线公式］} \quad (4.43)$$

另外，ΔG^{α} 的曲线由下凸变成上凸的拐点（记号为×）可以通过式（4.44）求得，即

$$0=\frac{\partial^{2} \Delta G^{\alpha}}{\partial x_{B}^{2}}=-2\Omega_{AB}^{\alpha}+RT\left(\frac{1}{x_{B}}+\frac{1}{1-x_{B}}\right)$$

$$2\Omega_{AB}^{\alpha}x_{B}(1-x_{B})=RT \quad \text{［失稳分解曲线公式］} \quad (4.44)$$

这个表示拐点成分与温度的关系曲线叫作失稳分解曲线（即 spinodal 曲线）❶。如图 4.14（a）中的虚线所示，spinodal 曲线是抛物线形曲线，其顶点（$x_{B}=1/2$）与两相分解线内切，因此，两相分离线的顶点温度 T_{C} 可以用式（4.45）表示。

$$T_{C}=\frac{\Omega_{AB}^{\alpha}}{2R} \quad \text{［两相分离的临界温度］} \quad (4.45)$$

在上面的解析中，相互作用参数 Ω_{AB}^{α}是被限定为常数的。如果放宽这个限制，像下面的例题那样，可以导出非正规两相分离线（参照演练习题 4.5）。

［**例题 4.11**］ 将正规溶体模型的相互作用参数假定为温度 T 的一次函数，试导出可以得到图 4.13(b) 所示的倒立型两相分离线的条件。

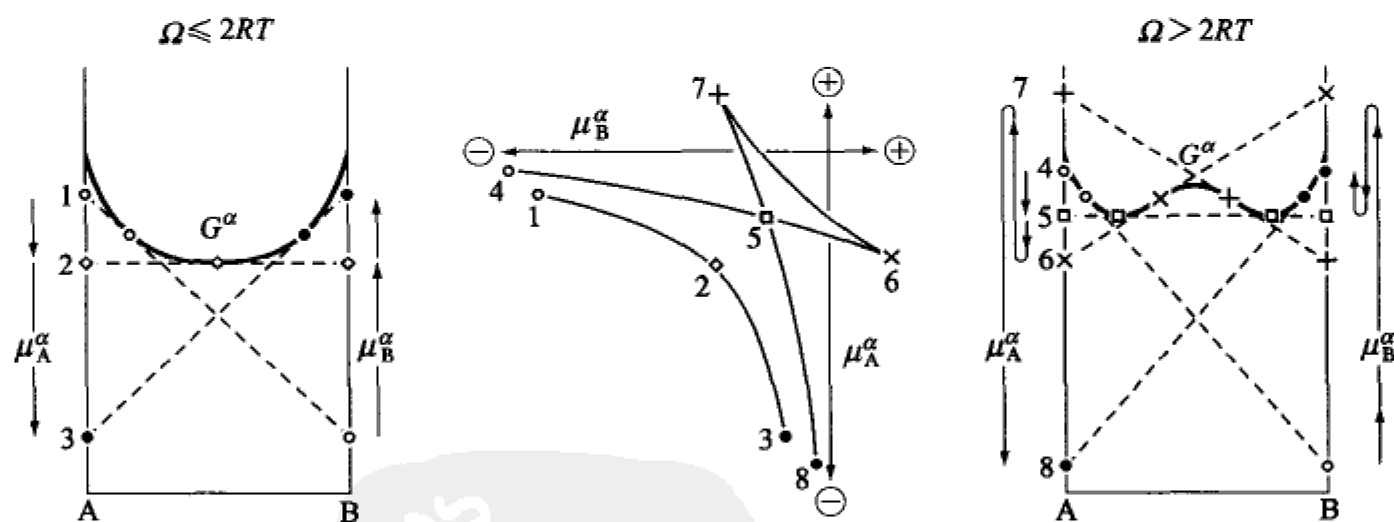


图 4.15 “spinodal”是因“尖刺突起”（spine）而得名的[3]

❶ 相互作用参数 Ω 的数值为负值、或为小的正值时，相对应于 μ_{A}^{α} 的降低，如图 4.15 中的1→2→3所示顺序，μ_{B}^{α} 单调上升。但是，在 $\Omega>2RT$ 的情况下，μ_{A}^{α} 和 μ_{B}^{α} 之间的变化却出现由4→5→6→7→5→8所示顺序的复杂的交叉情况，特别是在相当于自由能曲线拐点的 6 和 7 处，出现了尖刺状突起，因此拐点被称作“spinodal point”，拐点的成分与温度的关系曲线被称作“spinodal curve”。与此相呼应，也称两相分离线为“binodal curve”[3]。

［解］ 要想确定两相分离线是正常的还是倒立的，只要研究 spinodal 线是上凸的还是下凸的就可以了。这里，如果令式（4.44）中的 Ω_{AB}^{α} 成为 $\Omega_{AB}^{\alpha}={}^{0}\Omega+{}^{1}\Omega T$，然后做如下的讨论。

$$2({}^{0}\Omega+{}^{1}\Omega T)x_B(1-x_B)=RT \tag{4.46}$$

对式（4.46）中的 x_B 进行二次微分，可得

$$2\,{}^{1}\Omega x_B(1-x_B)\frac{d^2T}{dx_B^2}+4\,{}^{1}\Omega(1-2x_B)\frac{dT}{dx_B}-4({}^{0}\Omega+{}^{1}\Omega T)=R\frac{d^2T}{dx_B^2} \tag{4.47}$$

由于 spinodal 线的顶点成分是 $x_B=1/2$，所以由式（4.46）、式（4.47）可以得到式（4.48）。

$$\left.\begin{aligned}T_C&=\frac{{}^{0}\Omega}{2R-{}^{1}\Omega}\\ \left(\frac{d^2T}{dx_B^2}\right)_{T_C}&=\frac{16RT_C}{{}^{1}\Omega-2R}\end{aligned}\right\} \tag{4.48}$$

由这些关系式可得出下面的结论。

在 ${}^{0}\Omega>0$，${}^{1}\Omega<2R$ 的条件下，当 $d^2T/dx_B^2<0$ 时，是正常型两相分离线。

在 ${}^{0}\Omega<0$，${}^{1}\Omega>2R$ 的条件下，当 $d^2T/dx_B^2>0$ 时，出现倒立型两相分离线。

图 4.16 给出了代表性的计算实例。

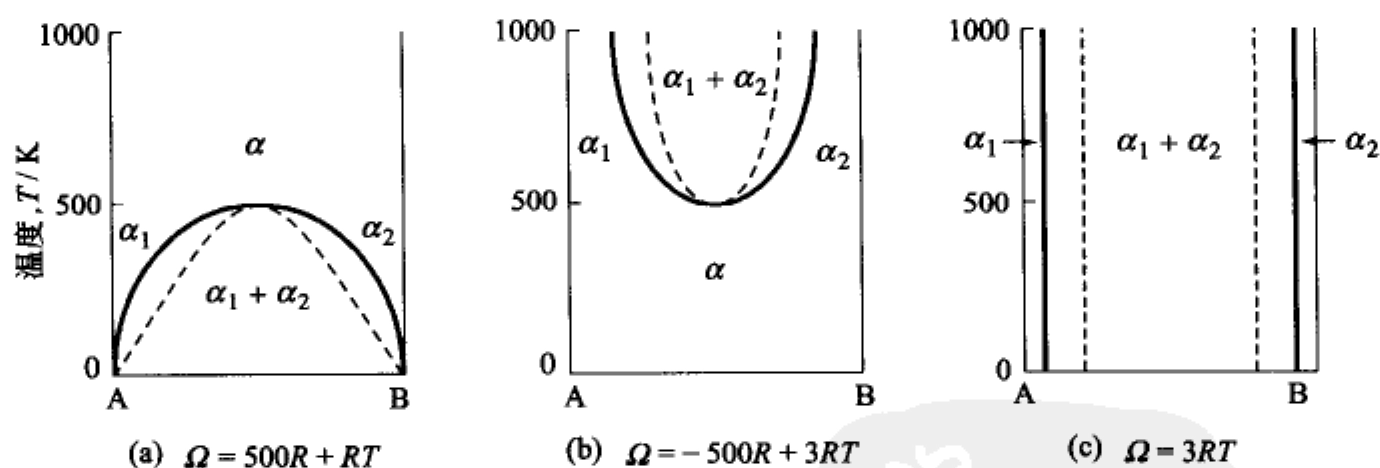


图 4.16 相互作用参数为温度之一次函数情况时的两相分离线（粗实线）和失稳分解线（虚线）

将上面所述的 A-B 二元系溶解度间隙的思考方法加以扩展，即使对于多元系的溶解度间隙也能够方便地解析。譬如，在 B 原子和 C 原子相互排斥的情况下，B-C 二元系的自由能曲线具有向上凸的成分区域，这时，A-B-C 三元系的自由能曲面也如图 4.17(a) 所示那样，在 B-C 侧有上凸的部分。因此，

以B为主的溶体和以C为主的溶体的自由能存在着共切面，因而能够形成两相分离的区域。图4.17(b) 所示的是B-C和C-A相互排斥的情况下的两相分离；图4.17(c) 所示的是A、B、C 3个组元之间都相互排斥的情况，其自由能曲面如上图，等温截面图如下图，这时出现了三相分离的区域。

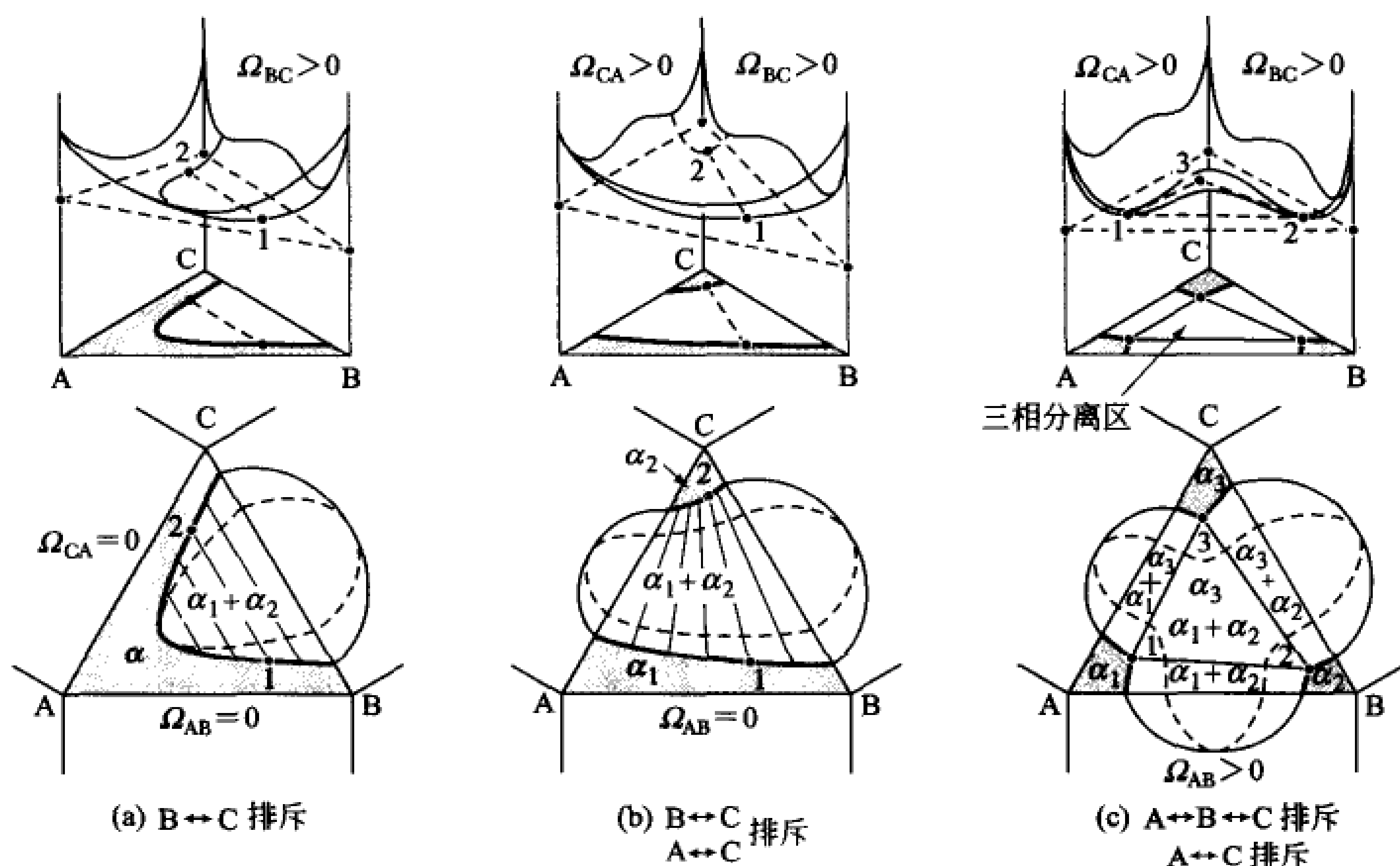


图 4.17 A-B-C三元系的溶解度间隙（虚线是失稳分解曲线）
上图是自由能曲面；下图是等温相图

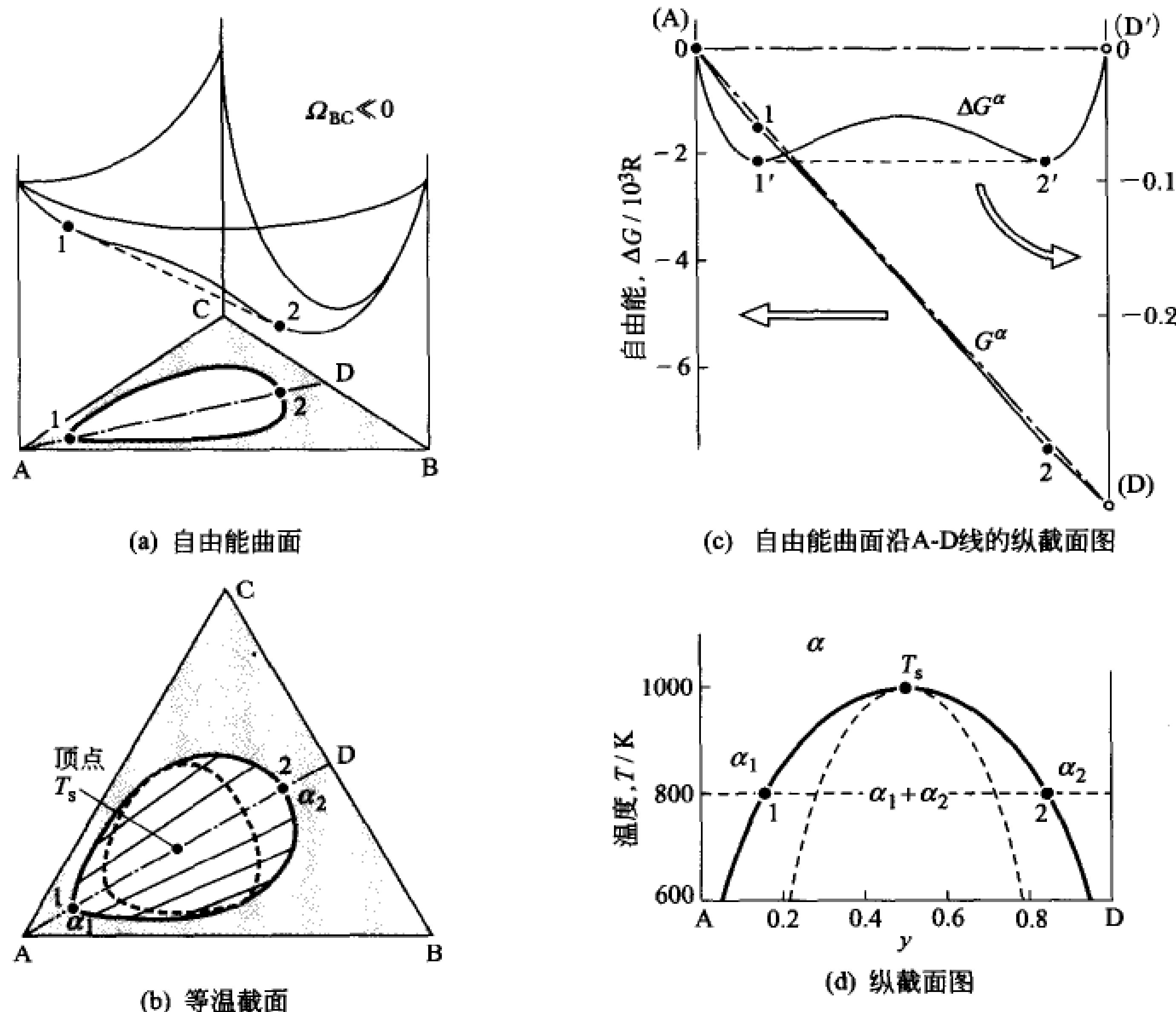
4.4.2 岛状溶解度间隙（MGI）

(1) 三元系溶体的岛状溶解度间隙

通常的情况下，溶解度间隙是在组元原子间相互排斥的情况下出现。但是，即使相互之间是吸引的A-B-C溶体，如果B-C原子间是极其强烈地相互吸引的情况下，则如图4.18(a) 所示那样，其自由能的B-C侧将强烈下降，因而自由能曲面的中央部将出现上凸，结果出现了岛状的溶解度间隙（miscibility gap island，简写成MGI）。梅杰林（J. L. Meijering，1950年）解析了这种异常的两相分离，给出了如式（4.49）所示的这种溶解度间隙岛的顶点温度公式[4]❶。

---

❶ 在 $\Omega_{BC}\ll 0$ 的情况下，B-C系本来是应该发生有序化的。Hardy[5] 考虑了有序化的影响修正了Meijering的理论处理，证明有序化将进一步显著扩大MGI（请参照7.4节基于有序化的两相分离部分）。



(a) 自由能曲面

(c) 自由能曲面沿A-D线的纵截面图

(b) 等温截面

(d) 纵截面图

图 4.18 溶解度间隙岛（MGI）的分析（可参照图 7.13）

$$T_S = -\frac{(\Omega_{AB}^{\alpha}+\Omega_{CA}^{\alpha}-\Omega_{BC}^{\alpha})^2-4\Omega_{AB}^{\alpha}\Omega_{CA}^{\alpha}}{8R\Omega_{BC}^{\alpha}} \tag{4.49}$$

［**例题 4.12**］ 试解析 A-B、A-C、B-C 系的相互作用系数为下面情况时的溶解度间隙：$\Omega_{AB}^{\alpha}=\Omega_{AC}^{\alpha}=0$，$\Omega_{BC}^{\alpha}=-8000R$。

［**解**］ 如果以 A、B、C 3 个组元的 α 相状态作为自由能的基准态时，α 固溶体的自由能可以表示成如下形式。

$$G^{\alpha}=\Omega_{BC}^{\alpha}x_Bx_C+RT[x_A\ln x_A+x_B\ln x_B+x_C\ln x_C] \tag{4.50}$$

为了分析清晰起见，先来考察沿成分为 B∶C=1∶1 线［即图 4.18(b) 中所示的 A-D 线］的自由能变化。首先，将此线上的坐标刻度按式（4.51）给以定义，将式（4.50）表示成式（4.52）的形式。

$$y=1-x_A=2x_B=2x_C \tag{4.51}$$

$$G^{\alpha}=\frac{\Omega_{BC}^{\alpha}}{4}y^2+RT[(1-y)\ln(1-y)+y\ln y-y\ln 2] \tag{4.52}$$

如果按式（4.52）的形式的原样作图，则如图 4.18(c) 所示，将成为一条凸凹很不明显的曲线，因此，对自由能曲线做了修正。这里引入一个 y 的一次函数，以使 D 点的自由能成为 0 值❶。

$$\Delta G^{\alpha}=G^{\alpha}-y\cdot\left[\frac{\Omega_{BC}^{\alpha}}{4}-RT\ln 2\right]$$

$$=-\frac{\Omega_{BC}^{\alpha}}{4}y(1-y)+RT[(1-y)\ln(1-y)+y\ln y] \tag{4.53}$$

图 4.18(c) 中的 A-D′线是将式（4.53）赋值以 $T=800$ K 后的计算结果，可知在 1′～2′的成分范围内存在溶解度间隙。而且，T_S 为 1000 K，与根据 Meijering 所提出的式（4.49）的计算数值是一致的。

（2）互易化合物的两相分离[6～8]

三元系的Ⅲ-Ⅴ族化合物，例如 Ga(P，As)，或者三元系的碳化物，例如（Ti，Nb）C 等，能够连续互溶者很多。但是，分别由 3B 族和 5B 族两类元素构成的互易化合物（Ga，In）（P，As)，以及碳化物和氮化物的互易

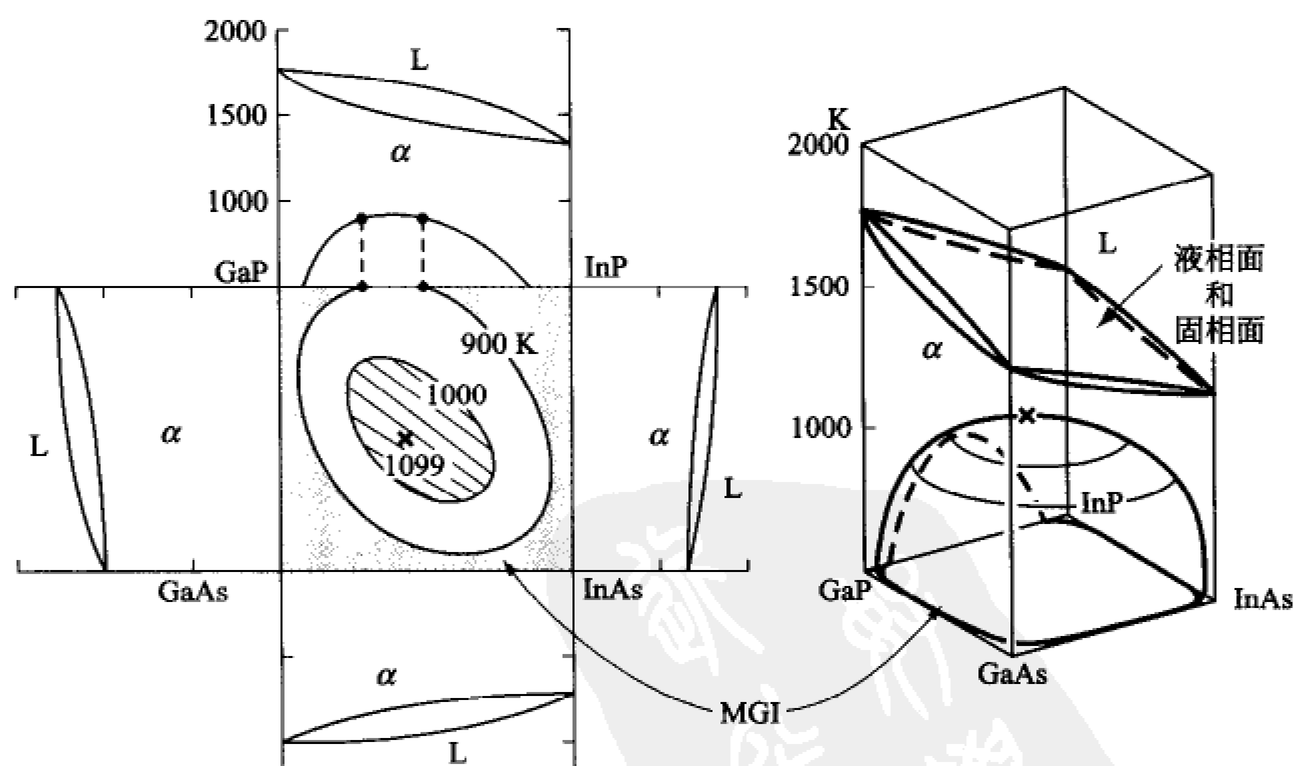


图 4.19 （Ga，In)(P，As）的溶解度间隙岛（MGI）

❶ 减去 y 的一次函数，曲线的凸凹性质不变。

化合物中，却如图 4.19 所示，经常出现岛状的溶解度间隙（MGI）。通过下面的例题来考察一下其原因何在。

［例题 4.13］ 互易化合物(A，B)（C，D）的自由能是通过亚点阵模型来描述的，试考察 MGI 出现的条件。

［解］ Ⅲ-Ⅴ族化合物是立方 ZnS 型(如图 3.10 所示）晶体，而碳氮化物是 NaCl 型晶体，其组元化合物（如 GaP 或 NbC 等）是由最近邻原子对结合起来的。另一方面，次近邻的原子对（P-As 或 C-N 等）与最近邻相比，距离要远得多，相互作用一般来说也就小得多，因此这里省略次近邻原子间的相互作用［即式（3.27）中的参数 L_{AB}^{C}等］，就下面的关系式进行考察。

$$\begin{aligned} G = & G_{AC}(1-y_B)(1-y_D)+G_{BC}y_B(1-y_D) \\ & +G_{AD}(1-y_B)y_D+G_{BD}y_By_D \\ & +RT[(1-y_B)\ln(1-y_B)+y_B\ln y_B] \\ & +RT[(1-y_D)\ln(1-y_D)+y_D\ln y_D] \end{aligned} \tag{4.54}$$

式（4.54）中，G_{AC}为 1mol 的 A 和 1mol 的 C 结合而成的化合物 AC 的自由能，余此类推；y_B 和 y_D 是亚点阵Ⅰ和亚点阵Ⅱ中 B 原子和 D 原子的原子分数。

在分析自由能曲面的凹凸时，三组元自由能的原点可以做适当的选择，因此，在以通过 G_{AC}、G_{BC}、G_{AD}的平面［如图 4.20(a) 中所示的带阴影的面］为基准时，式（4.54）可以改写成如下形式。

$$\begin{aligned} \Delta G = & G-[G_{AC}(1-y_B-y_D)+G_{BC}y_B+G_{AD}y_D] \\ = & \Omega y_By_D+RT[(1-y_B)\ln(1-y_B)+y_B\ln y_B] \\ & +RT[(1-y_D)\ln(1-y_D)+y_D\ln y_D] \end{aligned} \tag{4.55}$$

这里，

$$\Omega=(G_{AC}+G_{BD})-(G_{BC}+G_{AD}) \tag{4.56}$$

图 4.20(b) 所示是在赋值 $\Omega=-4000R$，$T=750$ K 时沿 AC-BD 线的自由能的计算值，在①-②之间出现溶解度间隙。这个溶解度间隙的顶点温度 T_S 与 Ω 之间的关系如下。

$$T_S=-\frac{\Omega}{4R}=\frac{(G_{BC}+G_{AD})-(G_{AC}+G_{BD})}{4R} \tag{4.57}$$

上述情况，是在化合物 BD 极其稳定，$(G_{BC}+G_{AD})\gg(G_{AC}+G_{BD})$ 的条件下出现的；如果换一个情况，也就是在化合物 BC 极其稳定，$(G_{BC}+G_{AD})\ll(G_{AC}+G_{BD})$ 的条件下，这时将沿 BC-AD 线出现溶解度间隙。

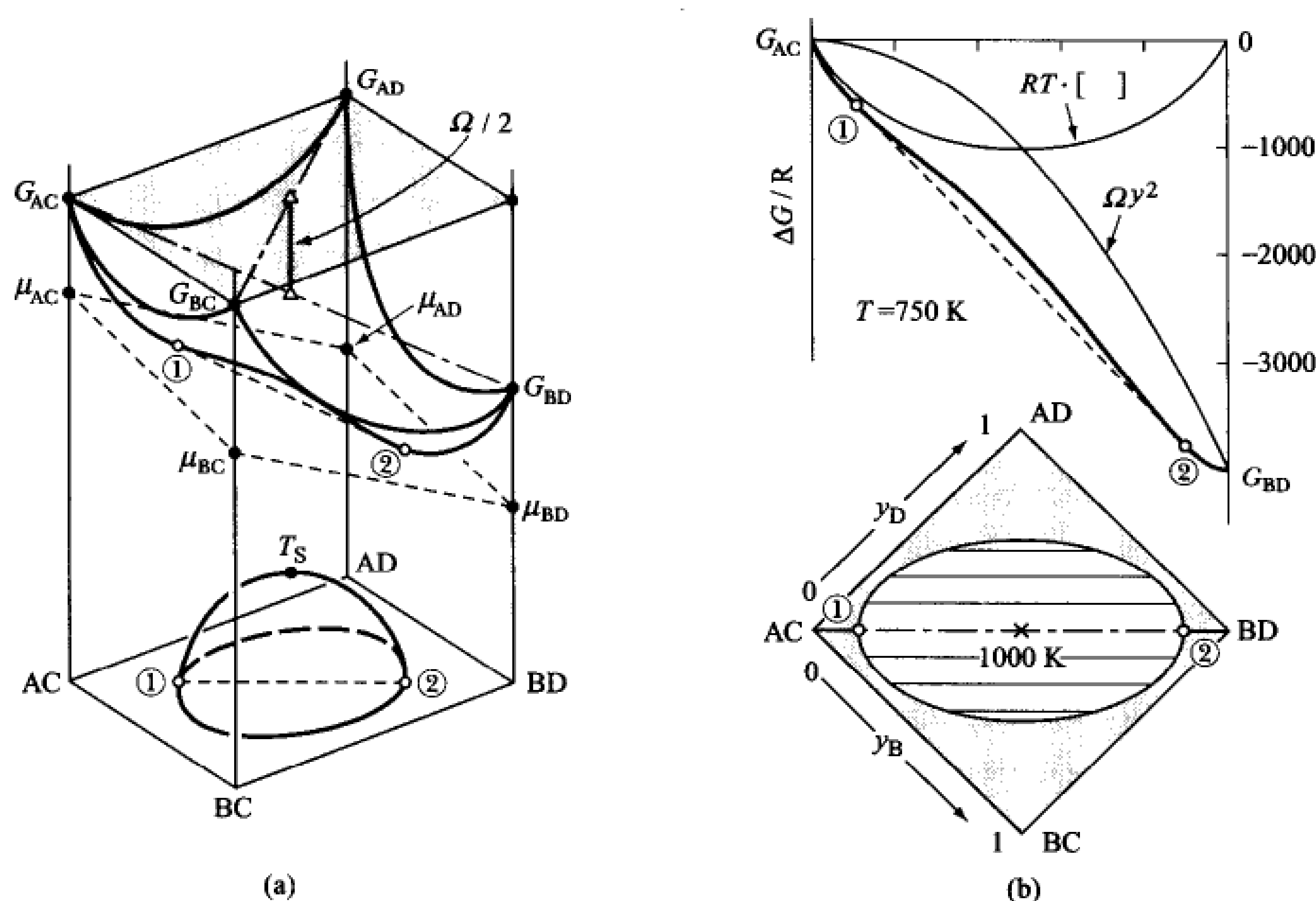


图 4.20　互易化合物系统中溶解度间隙的解析

如上所述，MGI 形成的原因在于 B-D（或 B-C）的结合键非常强，因此，与形成均匀的 A-B-C-D 之间相互固溶的溶体相比，出现以 BD（或 BC）为主体相的相分离状态，才是自由能更低的状态。

图 4.21 给出了通常的溶解度间隙与溶解度间隙岛（MGI）的典型实例的比较。

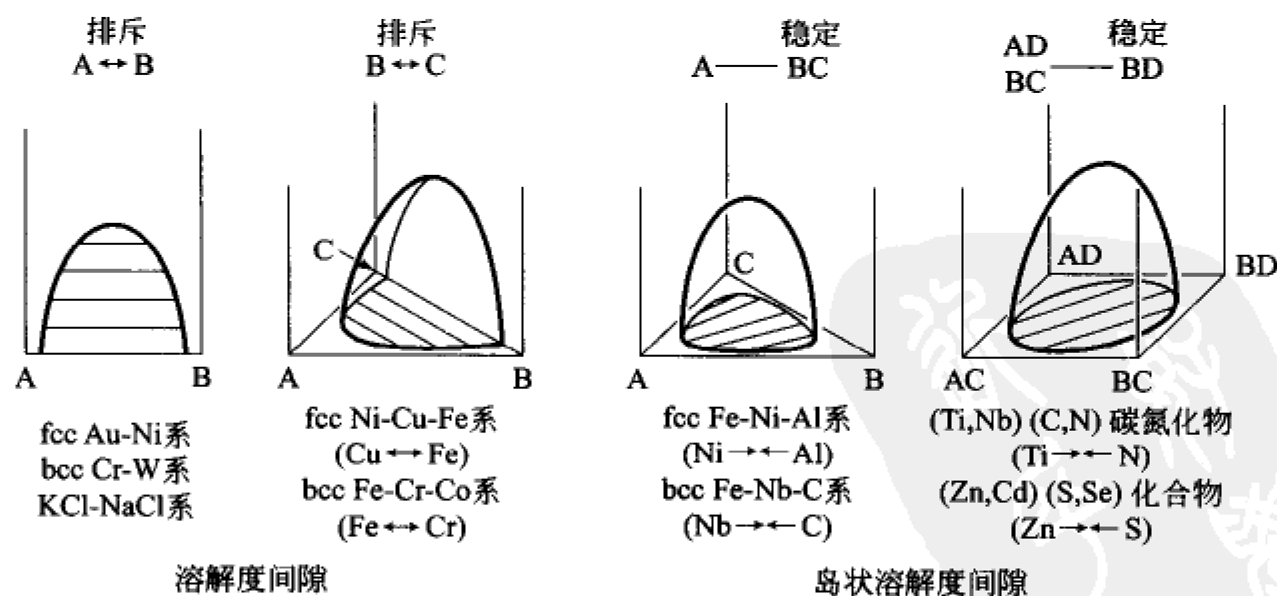


图 4.21　固溶体的溶解度间隙起因于原子之间的相互排斥；但岛状溶解度间隙则是起因于不同原子对间结合力的差异

关于 MGI 出现的最初的实证是布拉德雷（A. J. Bradley，1949）得到的[9]。A. J. Bradley 确认了 bcc 结构的 Fe-Ni-Al 相分解成为以 Fe 为主的 α_1 相和以 NiAl 为主的 α_2 相的事实。这个两相分离由 Hao（郝士明）等[10]进行了详细的再探讨。另外，bcc 结构的 Fe-Cr-Co 相的两相分离机制也是十分有趣的。关于这一问题的详细情况请参阅章末的参考文献[11～13]。

参考文献

(1) J. W. Gibbs: *Collected Works of J. W. Gibbs*, vol I, *Thermodynamics. Longmans*, Green & Co., New York, (1928).

(2) L. Kaufman and H. Bernstein: *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, New York and London, (1970).

(3) M. Hillert: *Phase Equilibria*, *Phase Diagrams and Phase Transformations. Their Thermodynamic Basis*, Cambridge Univ. Press, (1998), p 377-378.

(4) J. L. Meijering: Philips Res. Rep., **5** (1950), 333; **6** (1951), 183.

(5) H. K. Hardy: Acta Metall., **1** (1953), 210.

(6) M. Hillert & L. I. Staffansson: Acta Chem. Scand., **24** (1970), 3618.

(7) E. Rudy: J. Less-Common Met., **33** (1973), 43.

(8) H. Ohtani, K. Kojima, K. Ishida and T. Nishizawa: J. Alloys & Compd., **182** (1992). 103.

(9) A. J. Bradley: J. Iron Steel Inst., **163** (1949), 19; **168** (1951), 233; **171** (1952), 41.

(10) S. M. Hao (郝士明), T. Takayama, K. Ishida and T. Nishizawa: Metal. Trans., **15A** (1984), 1819.

(11) H. Kaneko, M. Homma, K. Nakamura, M. Okada and G. Thomas: IEEE, Trans. Mag., **13** (1977), 1325.

(12) N. Saunders and A. P. Miodownik: *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams)*, Pergamon, (1998), p. 369-372.

(13) 西澤泰二：CALPHAD（計算状態図）の進展，日本金属学会会報，**31** (1992), 389. T. Nishizawa: *Progress of CALPHAD*. Mater. Trans., JIM, **33** (1992), 713.

演 练 习 题

4.1 图 4.22 中所示的二元相图是不正确的，试说明其理由。

4.2 试根据正规溶体模型，说明连续互溶型 A-B 二元系相图的液相线和固相线将因相互作用参数 Ω^L 和 Ω^α 之间的大小关系的不同而呈现出如图 4.23 所示

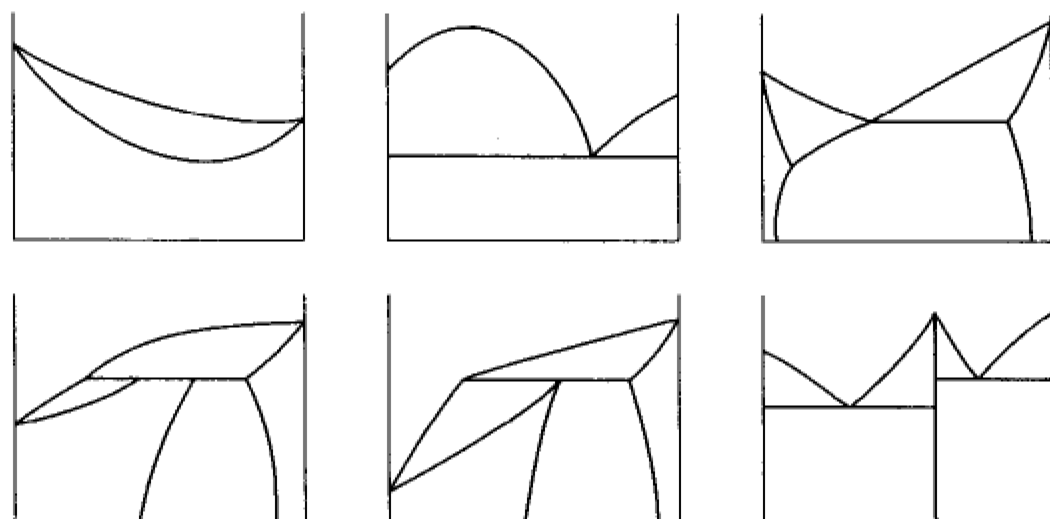


图 4.22 不正确的二元相图的代表例

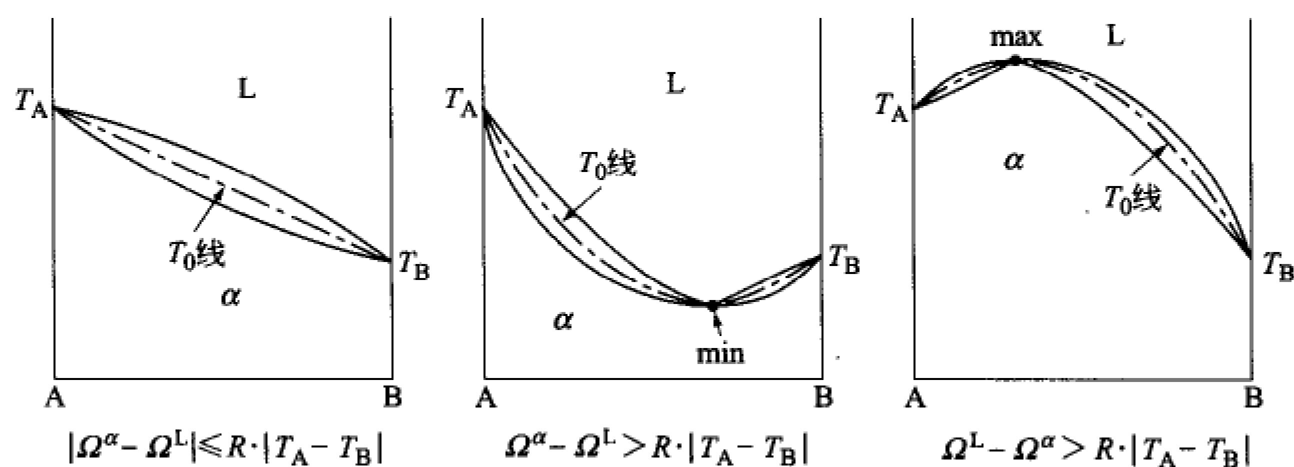


图 4.23 相互作用参数与液相线和固相线的关系

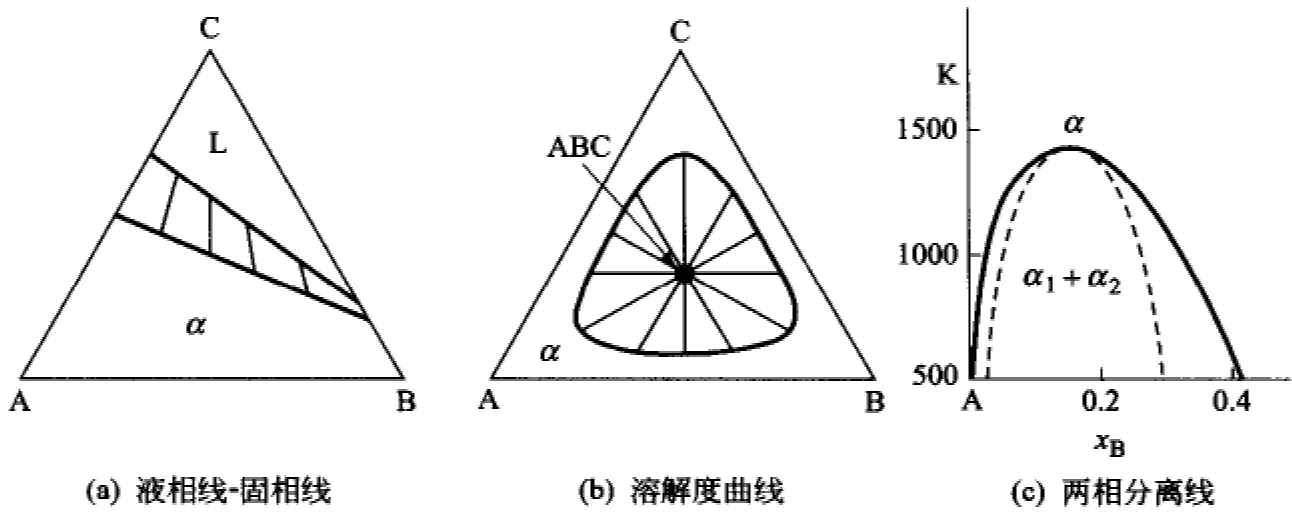
的不同形状。这里，假设 A 和 B 的熔化熵符合理查德定律，等于气体常数 R。

提示：请考查液相和固相的自由能相等的温度 T_0 线（图中的点划线）存在极值的条件。

4.3 若 A、B、C 的熔点分别为 1000 K、750 K、500 K，而且 A-B-C 系的溶液 L 和固溶体 α 为理想溶体时，则 700 K 等温相图的计算结果如图 4.24(a)所示，试加以验证。这里，可以设熔化熵等于 R。

4.4 试导出 A∶B∶C=1∶1∶1 的三元化合物 ABC 的溶解度积的表达式。这时可将 A-B-C 系的 α 固溶体作为理想溶体［图 4.24(b) 所示是等温相图的计算实例］。

4.5 A-B 系的相互作用参数 $\Omega_{AB}^{\alpha}<0$，一般来说，不出现两相分离，但是，如果由溶质浓度的变化能引起 Ω_{AB}^{α} 的显著变化时，即使在 $\Omega_{AB}^{\alpha}<0$ 的条件下，也能引起两相分离。试就 $\Omega_{AB}^{\alpha}=-1000R\cdot x_B$ 的情况加以确认［计算结果如图 4.24(c) 所示］。



(a) 液相线-固相线　(b) 溶解度曲线　(c) 两相分离线

图 4.24　演练习题 4.3、4.4、4.5 的解答

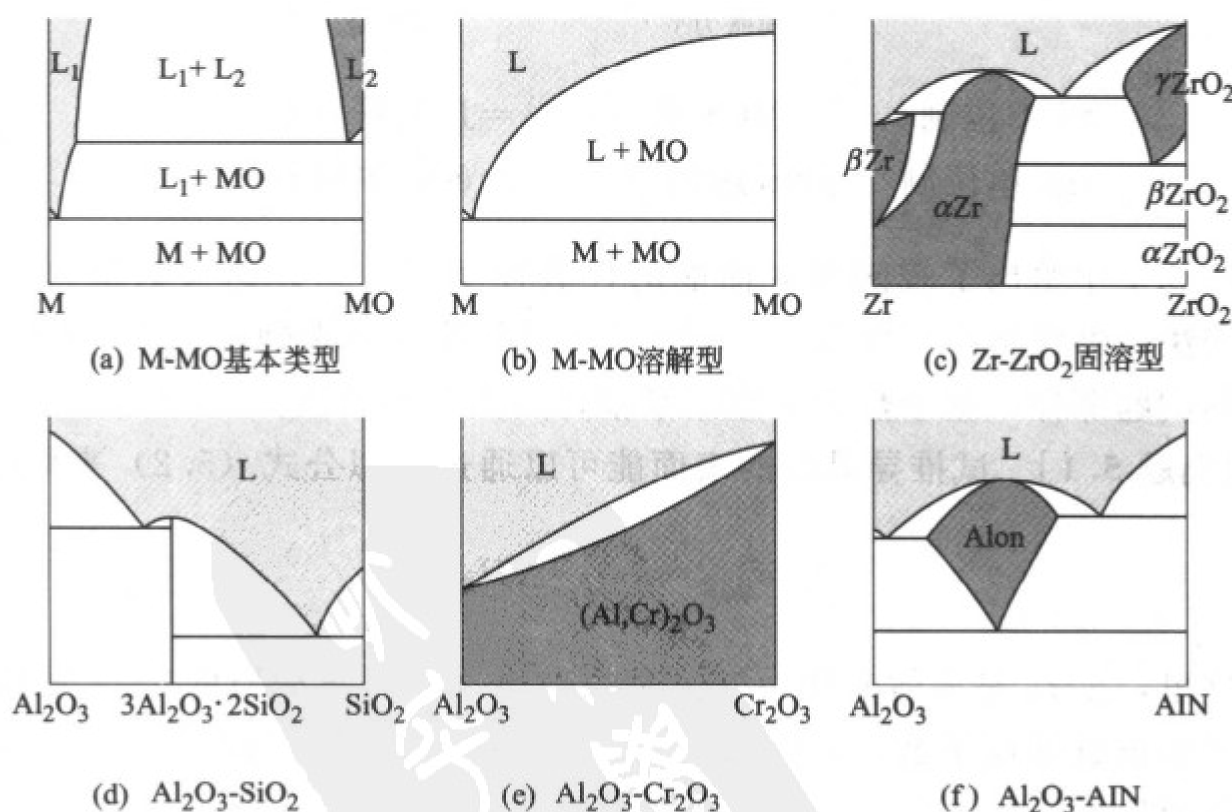
备忘之页（4）

陶瓷的相图

由于 Al_2O_3 是离子化合物，所以不溶于 Al。同样的道理，几乎所有的 M-MO 系相图都如图 4(a) 所示，无论是在液态下还是在固态下其相互溶解度都很小。

但是，Mg-MO 系和 Ca-CaO 系是个例外，如图 4(b) 所示，在熔点以上，任何成分下都能够相互溶解。另外，(c) 图的 $Zr-ZrO_2$ 也是个例外，不仅液态下能够相互溶解，而且固态的 Zr 晶体中能够以间隙溶体的形式溶解相当数量的氧原子 O。而且在另一侧，以缺氧离子 O^{2-} 的形式，形成非化学计量比（non-stoichiometry）的 γZrO_{2-x}。

两种陶瓷组合在一起时，多数情况下是像（d）图的 $Al_2O_3-SiO_2$ 系所示那样形成复合氧化物莫来石（Mullite：$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$），但是，也有如（e）图所示的 $Al_2O_3-Cr_2O_3$ 系那样形成伪二元固溶体 $(Al, Cr)_2O_3$ 的情况，或如（f）图所示的 Al_2O_3-AlN 系的 Alon 相那样，形成氧化物与氮化物相互固溶的复化合物（mixed compound）的情况等多种类型。另外，关于 $(Al, Cr)_2O_3$ 的情况请参考图 3.11。



(a) M-MO基本类型　(b) M-MO溶解型　(c) $Zr-ZrO_2$固溶型

(d) $Al_2O_3-SiO_2$　(e) $Al_2O_3-Cr_2O_3$　(f) Al_2O_3-AlN

图 4　典型的陶瓷系相图

(a)，(b)，(c) 为金属-氧化物系；(d)，(e)，(f) 为陶瓷复合系

5 界面的热力学

如果把微观组织比喻成马赛克图形，那么构成美丽的马赛克图形的玻璃或宝石便是微观组织的构成相，而把它们连接起来的“网状物”便是微观组织中的界面。说到底，界面不过是一种“从属物”。但是，本来应该担任“配角”的界面却比本当是“主角”的构成相有更重要“演出角色”的情况也是并不鲜见的。本章就从热力学的角度来考察界面的多姿多彩的作用。

5.1 表面和界面的能量

在水的表面上作用着表面张力，使得表面的总面积尽可能变得更小。同样地，在晶体的表面或微观组织的界面上也作用着张力，从热力学上来说，把这些张力看成是这些表面或界面拥有的一份多余的能量，称作“表面能”或者“界面能”。

张力和能量本来是不同的概念，但是，表示界面张力的“强度”的单位和界面所具有的能量的单位如式（5.1）所示是相同的，数值上也没有大的差别。

$$\begin{array}{lcc} & [\text{界面张力}] & [\text{界面能}] \\ \text{SI 单位制} & \text{N(牛顿)}\cdot \text{m}^{-1} = & \text{J(焦耳)}\cdot \text{m}^{-2} \\ \text{cgs 单位制} & \text{dyn(达因)}\cdot \text{cm}^{-1} = & \text{erg(尔格)}\cdot \text{cm}^{-2} \end{array} \Bigg\} \tag{5.1}$$

图 5.1 中给出了表面和界面能的代表性实例[1~4]。这些数值可以通过零蠕变法（参照演练习题 5.3）和测定接触角等方法来确定，不过也可以像下面的例题那样，基于热力学数据来推算其大致的数值。

［例题 5.1］ 试推导晶体的表面能可以通过近似公式（5.2）来概算。

$$\sigma^{S}_{\text{表面}} \approx \frac{z' N^{*}}{z N_0} \Delta H_S \tag{5.2}$$

这里，ΔH_S 是晶体升华为气体时的潜热（每摩尔物质的），z 是晶体内部原子的最近邻原子数，z' 是晶体表面原子的自由键的数目，N^{*} 是晶体表面单位面积上的原子数。

［解］ 1 mol 晶体中的最近邻原子对的总数为 $zN_0/2$，所以，1 个原子对的结合能可以通过关系式（5.3）来近似。

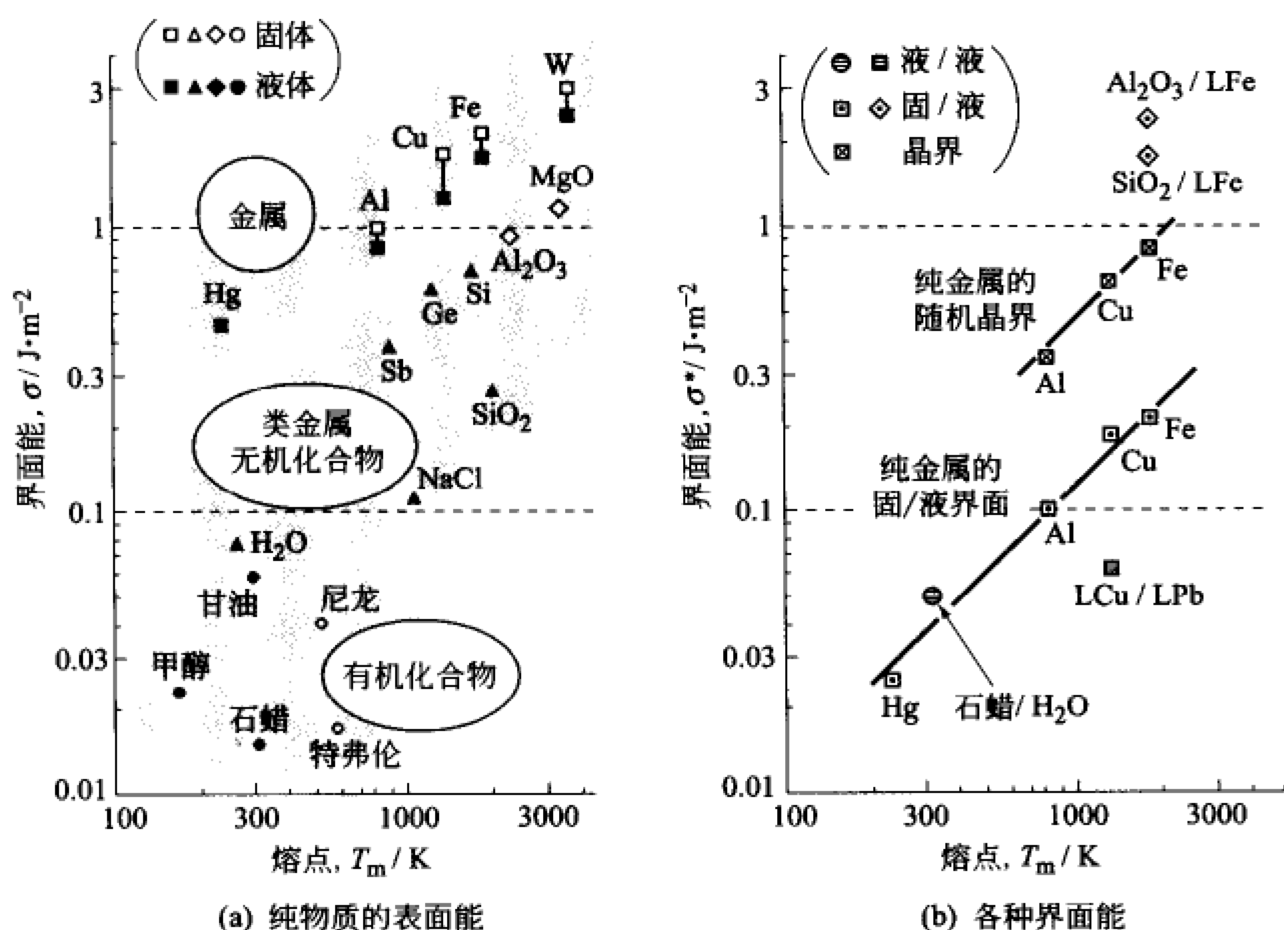


图 5.1 (a) 固体或液体的表面能（金属最大，塑料最小）；(b) 固/液或液/液界面能和随机晶界能（因物质组合的不同而变得多种多样）

$$\varepsilon_{SS} \approx \frac{\Delta H_S}{\frac{zN_0}{2}} = \frac{2\Delta H_S}{zN_0} \tag{5.3}$$

劈开晶体时，例如像图 5.2(a) 所示的那样将 A-B 和 A-C 键切断时，产生 2 倍数量的自由键，因此，可以认为自由键的能量 $\Delta\varepsilon^{S/V}$ 相当于上述能量 ε_{SS} 的 1/2，表面能可以用式（5.4）来近似，这样便可以得到问题中给出的式（5.2）。

$$\sigma^S_{表面} \approx z'N^* \cdot \Delta\varepsilon^{S/V} = \frac{z'N^*}{zN_0}\Delta H_S \tag{5.4}$$

例如，对于 Cu（fcc 结构，$a=0.37$ nm）的（111）面而言，$z=12$，$z'=3$，$N^*=4/\sqrt{3}a^2 \approx 1.7\times10^{19}$ m^{-2}，$\Delta H_S=319$ kJ·mol^{-1}，因此，可以推测出 $\sigma^S_{表面} \approx 2.3$ J·m^{-2}。这个数值虽然与图 5.1（a）所示的数值（1.7 J·m^{-2}）相比是大了一些，但是若能宽容地看待如此简单模型的计算结果，应该说还算是出乎意料的良好预测值。

下面，试求算一下随机晶界的能量。

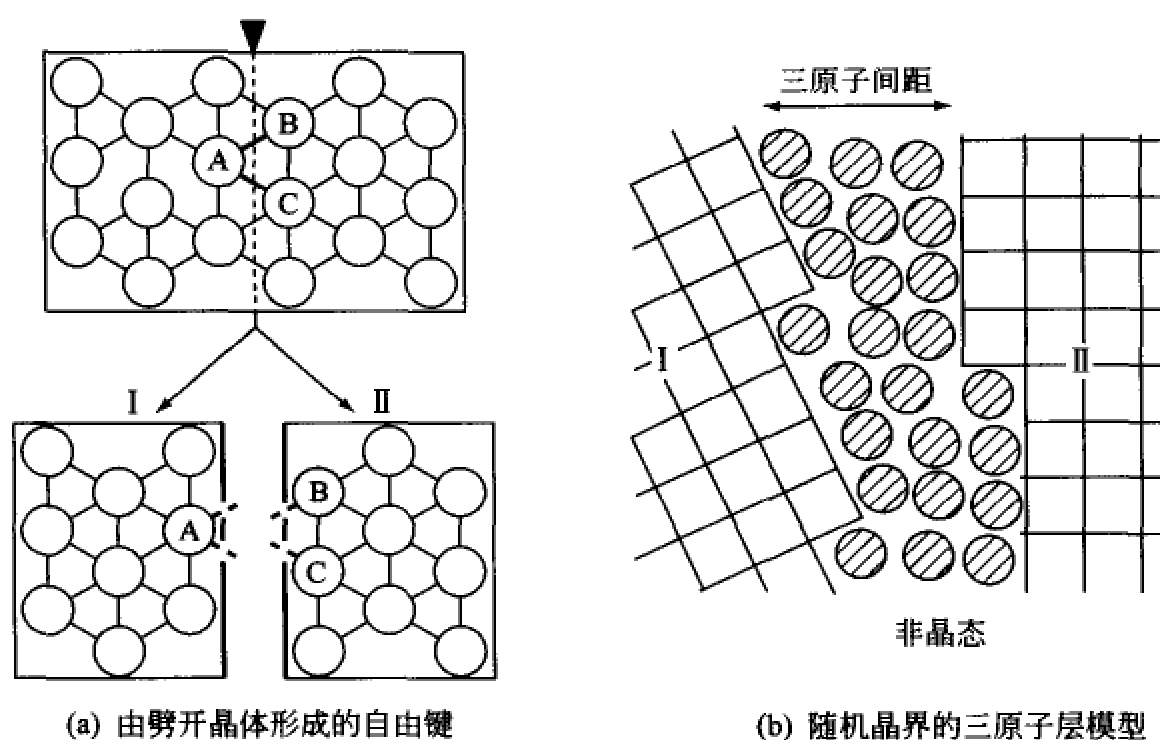


图 5.2 表面能和晶界能的近似计算

（作为“面”来考察时，是计算穿过该面的原子对的能量；

作为“薄膜”来考察时，是计算膜状“相”的能量）

一般而言，“面”是不具有厚度的，但是因为晶界是两侧晶粒的中间区域，所以如图 5.2(b) 所示，若把晶界想象成具有一定厚度的“薄膜”，会更容易理解晶界的实质。

［**例题 5.2**］ 若把随机晶界看成是晶体 Ⅰ 和晶体 Ⅱ 之间夹着的 3 个原子间距的非晶态相，试求出近似描述晶粒间界能 σ^{gb} 的关系式。这时，假定由晶体变成非晶态相的相变潜热是熔化潜热 ΔH_m 的 1/2。[1]

［**解**］ 如果晶体和晶界处的原子对的能量分别为 ε_{SS} 和 ε^{gb}，两者的差值为

$$\Delta\varepsilon^{gb}=\varepsilon^{gb}-\varepsilon_{SS}\approx\frac{\frac{\Delta H_m}{2}}{\frac{zN_0}{2}}=\frac{\Delta H_m}{zN_0} \tag{5.5}$$

如果摩尔体积为 V，则存在于 3 个原子间距的单位面积的薄膜中的原子总数为 $3\times(N_0/V)^{2/3}$，另外对应于 1 个原子的原子对的数目是 $z/2$，这样晶界能便是

[1] 请参看第 2 章 2.5 非晶相的自由能一节。

$$\sigma^{gb} \approx 3 \cdot \left(\frac{N_0}{V}\right)^{2/3} \cdot \frac{z}{2} \cdot \Delta\varepsilon^{gb}$$
$$\approx \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{N_0}{V}\right)^{2/3} \cdot \frac{\Delta H_m}{N_0} \qquad (5.6)$$

如对纯 Cu 而言，$\Delta H_m = 13.1\ kJ \cdot mol^{-1}$，$V = 7.1 \times 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$，可以计算出 $\sigma^{gb} \approx 0.62\ J \cdot m^{-2}$。这个数值与图 5.1（b）所给出的实测值几乎是一样的。

如上所述，纯物质的界面能可以基于状态变化时的潜热给出一个大致的推测值，但是，对于合金中固溶体之间的界面能，或陶瓷与金属之间的界面能则必须考虑原子间的化学相互作用，因而很难推测。

下面的例题是一个最简单的计算实例。

[例题 5.3] 根据正规溶体近似，试证明 A-B 二元系的液相分离成双液相（$L_{Ⅰ} + L_{Ⅱ}$）时，$L_{Ⅰ}/L_{Ⅱ}$ 的界面能可近似地表示成如下形式。

$$\sigma^{Ⅰ/Ⅱ} \approx \frac{z' N^*}{z N_0} \Omega_{AB}^{L} (x_B^{Ⅱ} - x_B^{Ⅰ})^2 \quad \text{[别克尔(R. Becker)公式,1938 年]} \qquad (5.7)$$

这里 N^* 是单位面积界面上的原子数，z' 是穿过界面的结合键数目（每个原子的），Ω_{AB}^{L} 是液相中的 A 原子和 B 原子的相互作用参数，$x_B^{Ⅰ}$ 和 $x_B^{Ⅱ}$ 是两个液相 $L_{Ⅰ}$ 和 $L_{Ⅱ}$ 中的 B 原子浓度。

[解] 如图 5.3(a) 所示，$L_{Ⅰ}/L_{Ⅱ}$ 界面可以看成是把 $L_{Ⅰ}$ 和 $L_{Ⅱ}$ 两相分别切断后再对接起来的界面，所以界面能可以用式（5.8）近似表示。

$$\sigma^{Ⅰ/Ⅱ} \approx z' N^* \left[\varepsilon^{Ⅰ/Ⅱ} - \frac{\varepsilon^{Ⅰ/Ⅰ} + \varepsilon^{Ⅱ/Ⅱ}}{2} \right] \qquad (5.8)$$

这里，$\varepsilon^{Ⅰ/Ⅰ}$、$\varepsilon^{Ⅱ/Ⅱ}$、$\varepsilon^{Ⅰ/Ⅱ}$ 分别表示穿过两相的切断面（或称接合面）的原子对每对的平均能量。

如果将各类原子对的能量记作 ε_{AA}、ε_{BB}、ε_{AB}，根据随机假设

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon^{Ⅰ/Ⅰ} &\approx \varepsilon_{AA}(1 - x_B^{Ⅰ})^2 + \varepsilon_{BB}(x_B^{Ⅰ})^2 \\
&\quad + \varepsilon_{AB}[(1 - x_B^{Ⅰ})x_B^{Ⅰ} + x_B^{Ⅰ}(1 - x_B^{Ⅰ})] \\
\varepsilon^{Ⅱ/Ⅱ} &\approx \varepsilon_{AA}(1 - x_B^{Ⅱ})^2 + \varepsilon_{BB}(x_B^{Ⅱ})^2 \\
&\quad + \varepsilon_{AB}[(1 - x_B^{Ⅱ})x_B^{Ⅱ} + x_B^{Ⅱ}(1 - x_B^{Ⅱ})] \\
\varepsilon^{Ⅰ/Ⅱ} &\approx \varepsilon_{AA}(1 - x_B^{Ⅰ})(1 - x_B^{Ⅱ}) + \varepsilon_{BB} x_B^{Ⅰ} x_B^{Ⅱ} \\
&\quad + \varepsilon_{AB}[(1 - x_B^{Ⅰ})x_B^{Ⅱ} + x_B^{Ⅰ}(1 - x_B^{Ⅱ})]
\end{aligned}\right\} \qquad (5.9)$$

因此，式（5.8）中的括弧［　］内的数值为

$$\left[\varepsilon^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}-\frac{\varepsilon^{\mathrm{I}/\mathrm{I}}+\varepsilon^{\mathrm{II}/\mathrm{II}}}{2}\right]\approx\left[\varepsilon_{\mathrm{AB}}-\frac{\varepsilon_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}}}{2}\right](x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{II}}-x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{I}})^{2} \qquad (5.10)$$

所以，参照相互作用参数的定义，即 $\Omega_{\mathrm{AB}}=zN_0[\varepsilon_{\mathrm{AB}}-(\varepsilon_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}})/2]$［式（3.11）］并加以整理，可以得到问题中的公式。这个公式是别克尔在解析溶液的均匀形核时导出的[5]。

作为一个实例，现在来求算 Cu-Pb 系双液相的界面能［如图 5.3(b) 所示］。

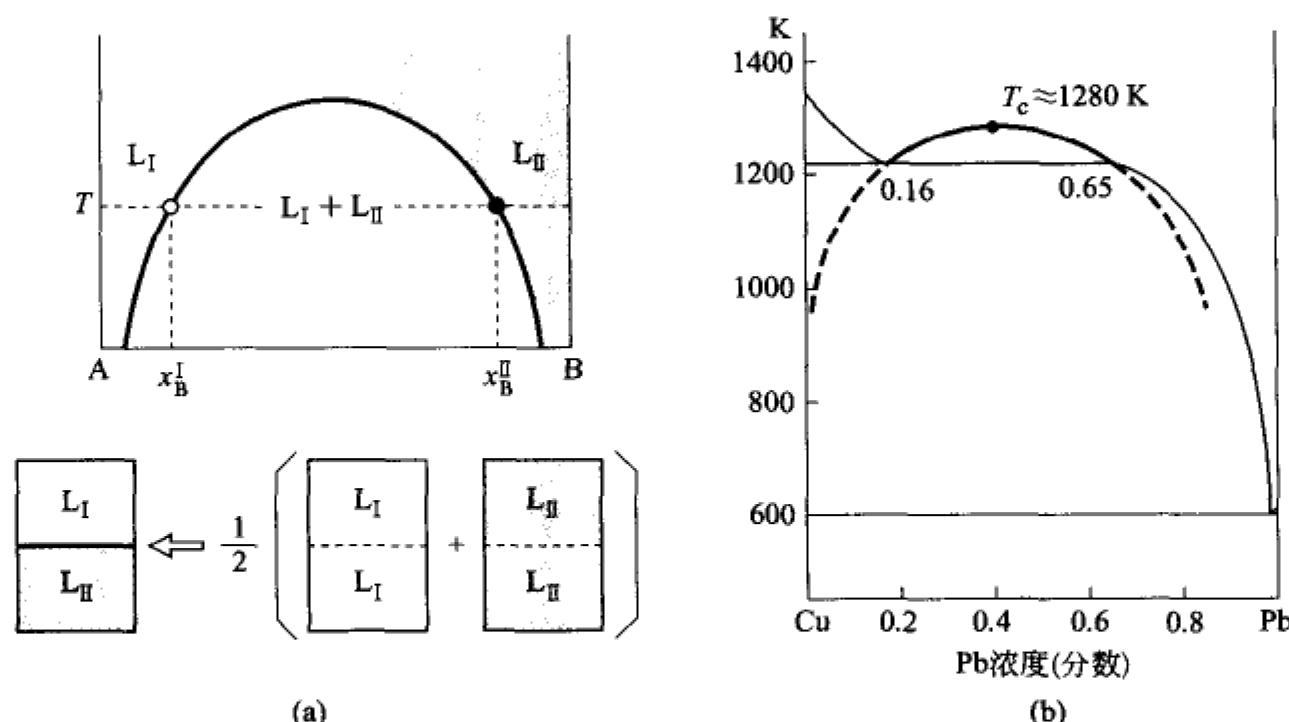


图 5.3　二元系中双液相界面能的近似计算

如果将界面的原子配置假设为 fcc 结构的（111）面上的配置，则 $z'=3$，$N^*\approx1.7\times10^{19}\ \mathrm{m}^{-2}$；双液相的成分分别为 $x_{\mathrm{Pb}}^{\mathrm{I}}=0.16$，$x_{\mathrm{Pb}}^{\mathrm{II}}=0.65$。另外，根据双液相分离的临界温度 $T_{\mathrm{C}}\approx1280\mathrm{K}$ 和式（4.45），可以求得液相中的相互作用参数 $\Omega_{\mathrm{CuPb}}^{\mathrm{L}}\approx2RT_{\mathrm{C}}\approx21\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，因此，可以估算出，$\sigma^{L_{\mathrm{Cu}}/L_{\mathrm{Pb}}}\approx0.04\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$。这个值与实测数值（约 $0.06\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$）接近[6]。

5.2 吉布斯-汤姆孙效应

5.2.1 肥皂泡实验

胶皮气球的内侧比外侧压力高，在吹胀的时候，弹性张力越来越大，随之压力越来越高。肥皂泡的情况也是内侧一方比外侧压力高，但是，表面张

力与弹性张力的情况不同，即使面积增加张力却并不变化，所以，如下面的例题所示，随着膨胀的进行压力反而减小。

［例题 5.4］ 在半径为 r 的球体的内部，由表面能 σ 所造成的压力如式（5.11）所示。

$$\Delta P=\frac{2\sigma}{r}\quad \text{［拉普拉斯(P. S. Laplace)公式[1]，1806 年］} \tag{5.11}$$

［解］ 如图 5.4(a) 所示，半径增加数值为 dr 时，伴随表面积增加的能量消耗为 $\sigma\cdot \mathrm{d}(4\pi r^2)=\sigma\cdot 8\pi r\mathrm{d}r$。另一方面，如果关注压力差 ΔP，随着体积增加的能量消耗为 $\Delta P\cdot \mathrm{d}(4\pi r^3/3)=\Delta P\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r$。因为两者的能量消耗相等，所以下式成立，可以得到问题中的公式。

$$\sigma\cdot 8\pi r\mathrm{d}r=\Delta P\cdot 4\pi r^2\mathrm{d}r$$

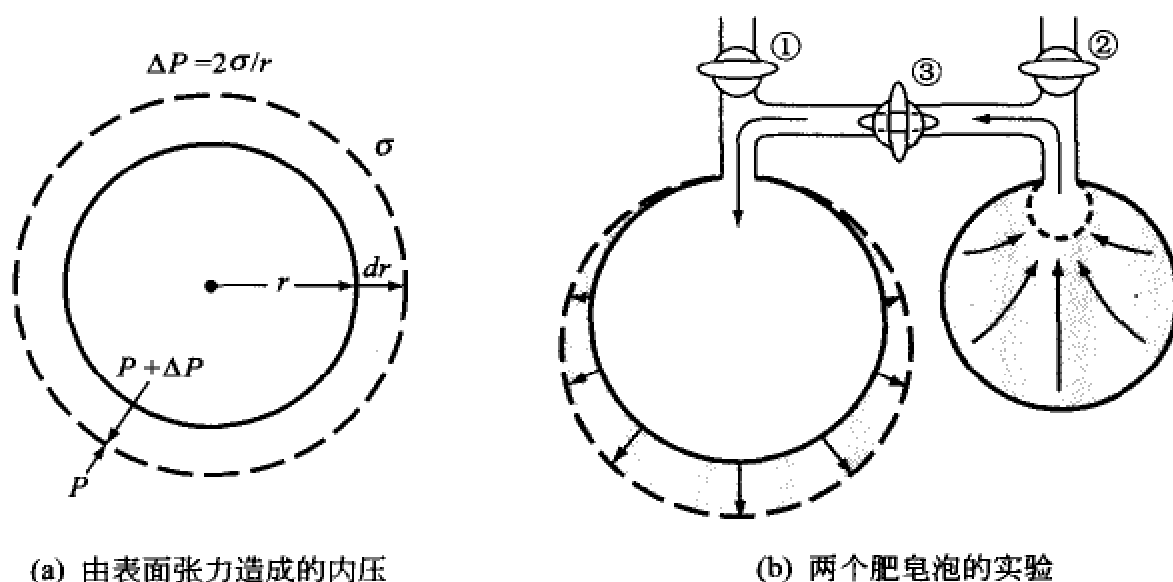


图 5.4 (a) 拉普拉斯公式的图解；(b) 小肥皂泡收缩而大肥皂泡膨胀

还有，对于肥皂泡来说，在肥皂膜的表里两侧上都作用着表面张力，因此，式（5.11）的右边必须变成 $4\sigma/r$。

图 5.4(b) 是众所周知的肥皂泡实验的图解，小肥皂泡的一方压力比较大，所以如果打开阀门③，空气将流向大肥皂泡的一方，小的肥皂泡将收缩直至消灭。

5.2.2 微粒子的相变温度和相变压力

基于表面（界面）张力的内压 ΔP 将给自由能（$G=U+PV-TS$）带

[1] 拉普拉斯从力学考察出发得到了式（5.11）。关于这一问题 W. 汤姆孙（以及后来的开尔文）从热力学角度也获得了同样的公式，所以也称为汤姆孙公式。

来下面的变化。

$$\Delta G = \Delta P \cdot V = \frac{2\sigma V}{r} \tag{5.12}$$

内压带来的结果是半径 $r=0.1\ \mu m$ 以下的微小粒子其沸点、蒸汽压和溶解度等都与通常值完全不同。

[例题 5.5] 试推算半径为 0.01 μm 的纯 Cu 粒子的沸腾温度和沸腾压力。这时，液态 Cu 的表面能 $\sigma = 1.3\ J\cdot mol^{-2}$，摩尔体积 $V^L = 7.9\times10^{-6}\ m^3\cdot mol^{-1}$，微粒化之前的沸腾温度 $T_b = 2855$ K，沸腾焓 $\Delta H_b = 306\ kJ\cdot mol^{-1}$。

[解] 首先，考察一下 P=常压时的沸腾温度。液滴和气相平衡的条件如式（5.13）所示。

$$(G^g - G^L)_{常压} = \frac{2\sigma V^L}{r} \tag{5.13}$$

将式（5.13）的左边进行泰勒展开，可得到下面的近似结果。

$$\begin{aligned}(G^g - G^L)_{常压} &\approx \left[\frac{\partial G^g}{\partial T} - \frac{\partial G^L}{\partial T}\right]_{常压} \times \Delta T \\ &= -(S^g - S^L)_{常压} \cdot \Delta T \\ &= -\left(\frac{\Delta H_b}{T_b}\right)\cdot \Delta T\end{aligned} \tag{5.14}$$

在这里，使用了式（2.33）$(\partial G/\partial T)_P = -S$ 和关于沸腾熵的式（2.21）$(S^g - S^L)_{常压} \approx \Delta H_b / T_b$。

从上面的式（5.13）、式（5.14）可以求得微粒化所带来的沸腾温度的变化如下。

$$\Delta T = -\left(\frac{2\sigma V^L}{r}\right)\left(\frac{T_b}{\Delta H_b}\right) \tag{5.15}$$

代入问题中给出的数据，可以推算出 $r=0.01\ \mu m$ 的 Cu 液滴的沸腾温度与通常的沸点相比降低约 $\Delta T = -18.7$ K［见图 5.5(a) 所示］。

下面来求沸腾压力的变化，所需要的条件如式（5.16）所示。

$$(G^g - G^L)_{沸点} = \frac{2\sigma V^L}{r} \tag{5.16}$$

将式（5.16）左边进行泰勒展开时与式（5.14）的情况不同，由于 $(\partial G/\partial P) = V$，而且 $V^g \gg V^L$，根据理想气体的状态方程式 $PV^g = RT$，可

以得到近似式（5.17）。

$$(G^{g}-G^{L})_{沸点}=\int_{P_{\infty}}^{P_r}(V^{g}-V^{L})\mathrm{d}P\approx\int_{P_{\infty}}^{P_r}\frac{RT_{b}}{P}\mathrm{d}P$$
$$=RT_{b}\ln\frac{P_r}{P_{\infty}} \tag{5.17}$$

由上面的式（5.16）、式（5.17）可以求得式（5.18）。

$$P_{r}\approx P_{\infty}(=常压)\cdot\exp\left(\frac{2\sigma V^{L}}{RT_{b}r}\right) \tag{5.18}$$

将问题中给出的数值代入式（5.18），可以推算出 $r=0.01\ \mu m$ 的液滴的沸腾压力 $P_r=1.09\times10^5$ Pa［如图 5.5(b) 所示］。

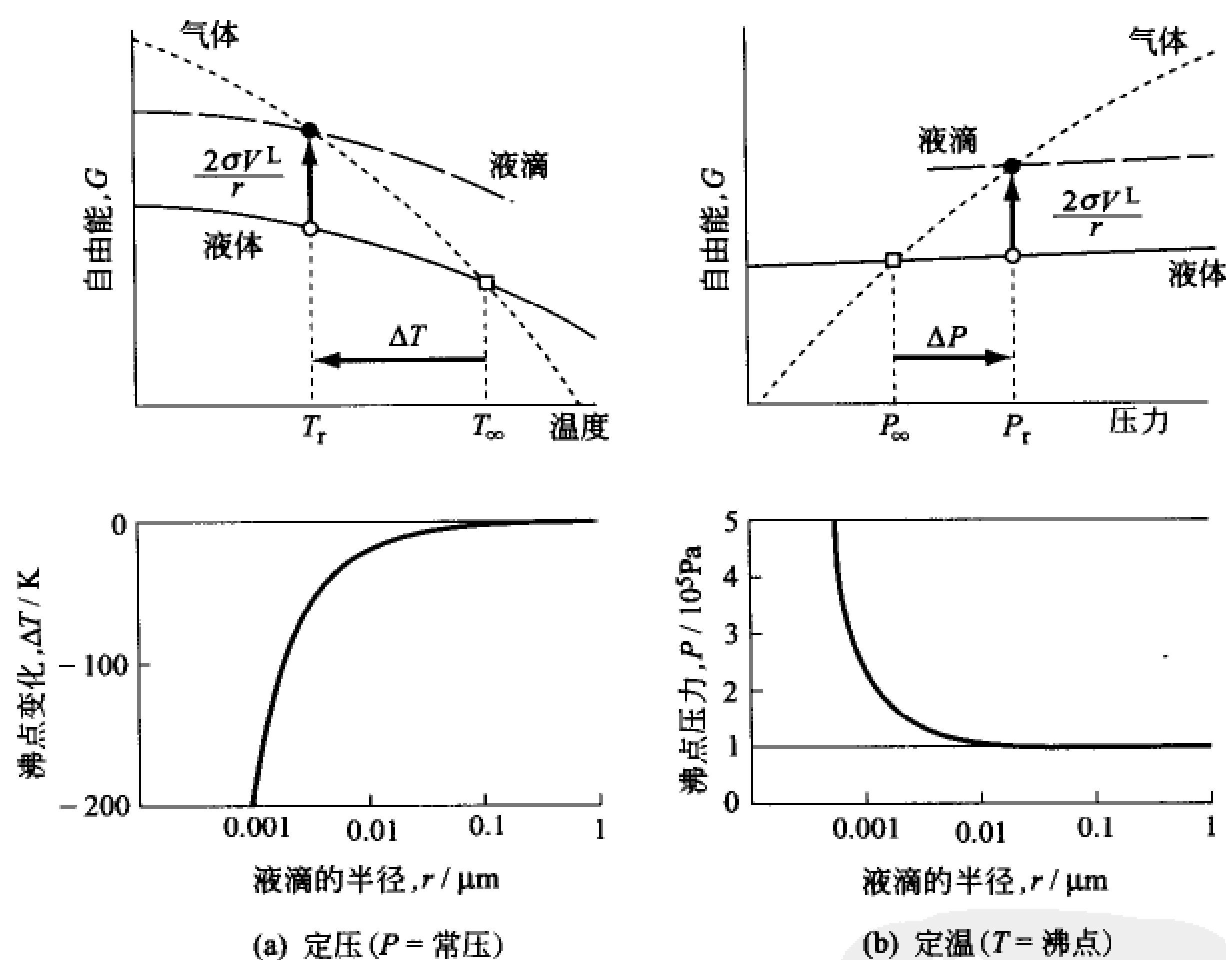


图 5.5　由微粒化带来的沸腾温度下降和沸腾压力上升

另外，为了求得沸腾温度以下的某一温度 T' 的蒸汽压，只要将式（5.18）中的 T_b 换成 T'，将 P_∞（=常压）换成 T'温度下的普通平衡蒸汽压 P'_∞ 就可以了。

上面所提到的由表面（界面）张力所引起的相平衡的变化，一般被称作吉布斯·汤姆孙效应。

5.2.3 微粒子的溶解度

下面的例题也是吉布斯·汤姆孙效应的典型实例。

[例题 5.6] 试证明，分散在 α 相中的 θ 相（A_mB_n）的溶解度，会随 θ 相粒子的变小而以式（5.19）的形式增大。

$$[x_B^\alpha]_r \approx x_B^{\alpha/\theta} \cdot \exp\left[\frac{1}{nRT}\left(\frac{2\sigma V}{r}\right)\right] \tag{5.19}$$

这里，σ 是 α/θ 界面的能量，V 是 θ 相的摩尔体积，$x_B^{\alpha/\theta}$ 是平衡溶解度（摩尔分数）。

[解] θ 相与 α 相的真正的平衡可以用式（5.20）来表示［式（4.31）］。

$$G^\theta = m\mu_A^{\alpha/\theta} + n\mu_B^{\alpha/\theta} \tag{5.20}$$

这里，$\mu_A^{\alpha/\theta}$ 和 $\mu_B^{\alpha/\theta}$ 分别是与 θ 相平衡的 α 相中 A 和 B 两组元的化学势，如图 5.6（a）所示，它们分别对应于 G^α 和 G^θ 的公切线与 A 和 B 两个纵轴的交点（标记 △）。

如果 θ 相成了微粒子，由于吉布斯·汤姆孙效应，其自由能将升高，平衡公式如式（5.21）所示，化学势的数值将变化到该图标记 ▲ 的位置。

$$[G^\theta]_r = G^\theta + \frac{2\sigma V}{r} = m[\mu_A^{\alpha/\theta}]_r + n[\mu_B^{\alpha/\theta}]_r \tag{5.21}$$

由上述的式（5.20）、式（5.21）可以得到式（5.22）。

$$\frac{2\sigma V}{r} = m([\mu_A^{\alpha/\theta}]_r - \mu_A^{\alpha/\theta}) + n([\mu_B^{\alpha/\theta}]_r - \mu_B^{\alpha/\theta}) \tag{5.22}$$

为了将式（5.22）具体化，利用正规溶体近似的式（3.43），将 $\mu_A^{\alpha/\theta}$ 和 $\mu_B^{\alpha/\theta}$ 展开描述，再进一步假定 $x_B^{\alpha/\theta} \ll 1$，省略一些微小项，可以得到下面的表达式（5.23）。

$$\left.\begin{aligned} \mu_A^\alpha &\approx {}^0G_A^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (x_B^\alpha)^2 + RT\ln(1-x_B^\alpha) \approx {}^0G_A^\alpha - RT \cdot x_B^\alpha \\ \mu_B^\alpha &\approx {}^0G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (1-x_B^\alpha)^2 + RT\ln x_B^\alpha \approx {}^0G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha + RT\ln x_B^\alpha \end{aligned}\right\} \tag{5.23}$$

利用上面的近似式（5.23），可以将具有平衡溶解度 $x_B^{\alpha/\theta}$ 和具有微粒子溶解度 $[x_B^{\alpha/\theta}]_r$ 时的化学势的差别表示成如下形式。

$$\left.\begin{aligned}&[\mu_A^{\alpha/\theta}]_r-\mu_A^{\alpha/\theta}\approx 0\\&[\mu_B^{\alpha/\theta}]_r-\mu_B^{\alpha/\theta}\approx RT\ln\frac{[x_B^{\alpha/\theta}]_r}{x_B^{\alpha/\theta}}\end{aligned}\right\}\tag{5.24}$$

将式（5.24）代入式（5.22）并加以整理，可以得到题目中给出的式（5.19）。

图 5.6(b) 所示是 Fe-C 系中的渗碳体（Fe_3C）在奥氏体（γ 相）中的溶解度随着 Fe_3C 粒子的微细化而显著增大的计算实例。这时，渗碳体的界面能取作 $\sigma=0.8\ J\cdot m^{-2}$，摩尔体积取作 $V=23\times10^{-6}\ m^3\cdot mol^{-1}$。

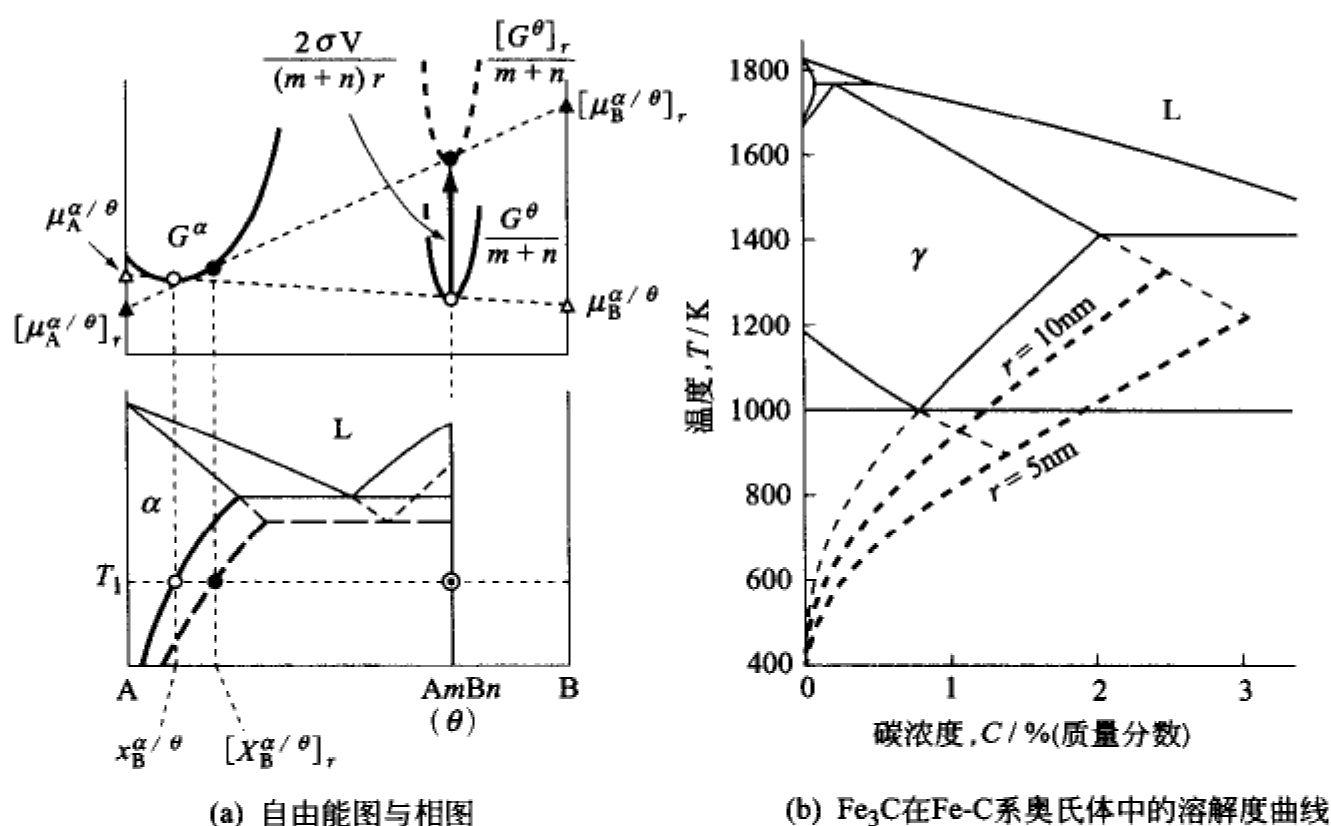


图 5.6　由微粒化带来的溶解度增加

［关于自由能图上的 G^θ 和 V 被除以（$m+n$）的原因，

请参照第 4 章 98 页阴码注①］

5.3　晶界偏析的热力学

材料中的溶质原子有趋向于表面和晶界聚集的倾向，把这种现象统称为“界面偏析”❶。这里首先就界面偏析之中研究得最充分的晶体表面上气体分

---

❶ 溶体凝固时的“凝固偏析”是由非平衡凝固而产生的现象，所以通过长时间的退火处理可以消除。但是，“界面偏析”是一种平衡现象，越加热偏析越趋近一个特定的偏析率，所以，严格地说应称其为“界面平衡偏析”。

子吸附的现象进行研习，然后再考察溶质原子在晶粒间界处的偏析。

5.3.1 单层吸附与多层吸附

［例题 5.7］ 试证明，在晶体的表面上吸附单原子分子形成单层吸附膜时的表面覆盖率 θ，与吸附分子的分压 P 之间存在如下的关系。

$$\theta \approx \frac{kP}{1+kP} \quad \text{［朗格缪尔(I. Langmuir)吸附公式,1918 年］} \tag{5.25}$$

［解］ 从气相方面分析，凝结在晶体表面上的气体分子数（对应于单位面积、单位时间）正比于尚未被膜覆盖的面积率（$1-\theta$）和分压 P。相反地，从吸附膜方面分析，蒸发到气相中去的分子数正比于吸附膜的面积率 θ。在平衡状态下，两者是相等的，所以有式（5.26）成立。

$$a(1-\theta)P = b\theta \tag{5.26}$$

式（5.26）中 a 是凝结系数，b 是蒸发系数，它们的比是吸附平衡系数 $k(=a/b)$。以此整理式（5.26），可得题目中的式（5.25）。

上面的朗格缪尔公式只有在基底晶体与吸附原子之间的结合是较强的“化学吸附”时才成立，气体的分压和覆盖率的关系属于图 5.7(a) 所示的饱和型。与此相反的是吸附原子与基体晶体之间的结合为弱的“物理吸附”

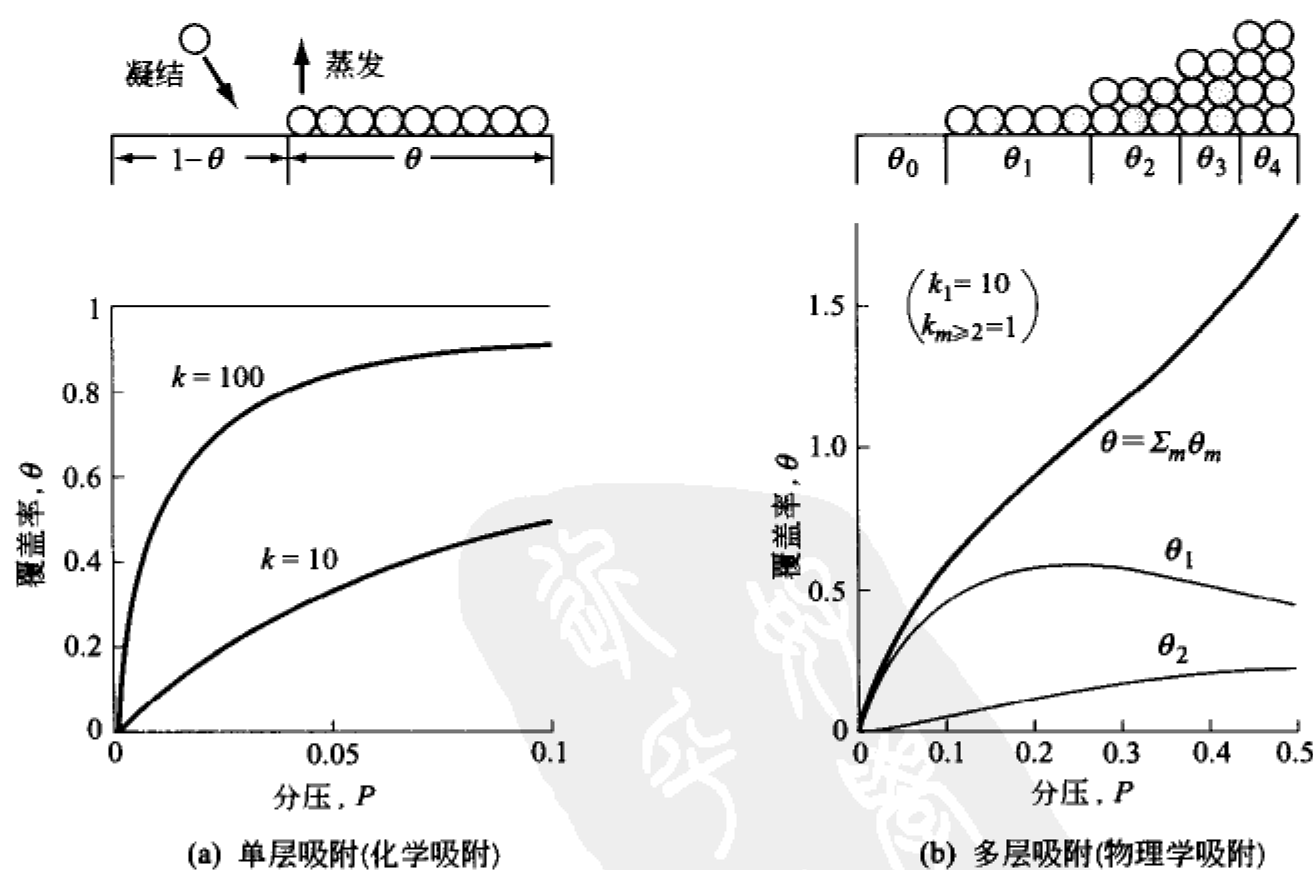


图 5.7 单层吸附模型和多层吸附模型

情况，这时吸附膜为多层结构，吸附量与压力之间的关系是如图 5.7(b) 所示的那种非饱和型，描述这种多层吸附的代表型公式是下面的 B-E-T 公式。

$$\theta=\frac{k_1 P}{(1-kP)[1+(k_1-k)P]}\text{[Brunaur-Emmett-Teller 吸附公式,1938 年]} \tag{5.27}$$

这里，$k_1(=a_1/b_1)$为第 1 层的吸附平衡系数。k 为第 2 层以上各层的吸附平衡系数。关于式 (5.27) 的导出，请参照本章末所列的参考文献 [7] 等。

5.3.2 麦克林晶界偏析公式[8]

一般来说，晶界偏析为"化学吸附"。晶粒间界处的浓度 X^{gb} 和晶粒内部的浓度 x^{α} 之间的关系能够表示成与朗格缪尔吸附公式 [式 (5.25)] 同样类型的饱和型曲线。

[例题 5.8] 构成晶界的原子总数用 N^{gb} 表示，其中偏析在晶界处的溶质原子的数目用 n^{gb} 表示。另一方面，晶粒内部的原子总数为 N^{α}，其中溶质原子的数目为 n^{α}。还有，如果 1 个溶质原子的晶界偏析能为 $\Delta\varepsilon_X^{gb}$，而且溶质原子 (X) 的分布服从麦克斯韦·波尔兹曼统计定律的话，试证明下面的近似表达式 (5.28) 成立。

$$X^{gb}\approx\frac{x^{\alpha}\cdot\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_X^{gb}}{k_B T}\right)}{1+x^{\alpha}\cdot\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_X^{gb}}{k_B T}\right)}\quad\text{[麦克林(D. McLean)公式,1948 年]} \tag{5.28}$$

[解] 由于 n^{gb} 个 X 原子偏析于晶界所造成的自由能的变化为

$$\Delta G\approx\overbrace{-\Delta\varepsilon_X^{gb}\cdot n^{gb}}^{\text{[焓变化]}}\overbrace{-T\cdot k_B\cdot\ln\left[\frac{N^{gb}!}{n^{gb}!(N^{gb}-n^{gb})!}\cdot\frac{N^{\alpha}!}{n^{\alpha}!(N^{\alpha}-n^{\alpha})!}\right]}^{\text{[熵变化]}} \tag{5.29}$$

式 (5.29) 中的 ln [] 项利用斯特令近似($\ln N!\approx N\ln N-N$)加以整理，可以近似表示如下。

$$\ln[\,]\approx-\left[n^{gb}\ln\left(\frac{n^{gb}}{N^{gb}}\right)+(N^{gb}-n^{gb})\ln\left(\frac{N^{gb}-n^{gb}}{N^{gb}}\right)\right.$$
$$\left.+n^{\alpha}\ln\left(\frac{n^{\alpha}}{N^{\alpha}}\right)+(N^{\alpha}-n^{\alpha})\ln\left(\frac{N^{\alpha}-n^{\alpha}}{N^{\alpha}}\right)\right] \tag{5.30}$$

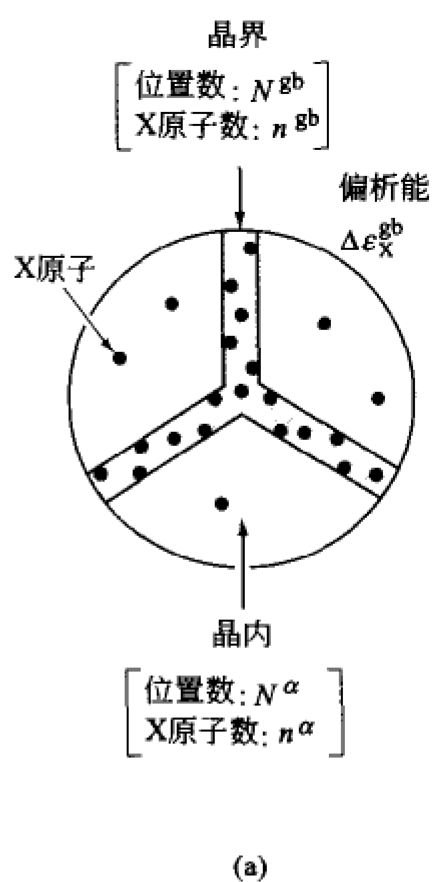
X 原子的总数（$n^{\alpha}+n^{gb}$）为某一定值时，ΔG 为最小值的条件如式（5.31）所示。

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{\partial \Delta G}{\partial n^{gb}} - \frac{\partial \Delta G}{\partial n^{\alpha}} \\
&\approx -\Delta\varepsilon_X^{gb} + k_B T\left[\ln\left(\frac{n^{gb}}{N^{gb}}\right) - \ln\left(\frac{N^{gb}-n^{gb}}{N^{gb}}\right) - \ln\left(\frac{n^{\alpha}}{N^{\alpha}}\right) + \ln\left(\frac{N^{\alpha}-n^{\alpha}}{N^{\alpha}}\right)\right] \\
&= -\Delta\varepsilon_X^{gb} + k_B T\cdot\ln\left[\left(\frac{n^{gb}}{N^{gb}-n^{gb}}\right)\Big/\left(\frac{n^{\alpha}}{N^{\alpha}-n^{\alpha}}\right)\right]
\end{aligned}
\tag{5.31}
$$

把式（5.31）中的变量换成浓度 $X^{gb}(=n^{gb}/N^{gb})$ 和 $x^{\alpha}(=n^{\alpha}/N^{\alpha})$ 则成为

$$
\frac{X^{gb}}{1-X^{gb}} \approx \frac{x^{\alpha}}{1-x^{\alpha}}\cdot\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_X^{gb}}{k_B T}\right) \tag{5.32}
$$

晶界偏析之所以成为实际问题，主要是指那些微量杂质的偏析，所以存在这样的近似关系，即 $1-x^{\alpha}\approx 1$。将两边都加 1 并进行整理，可以得到题目中给出的麦克林公式。



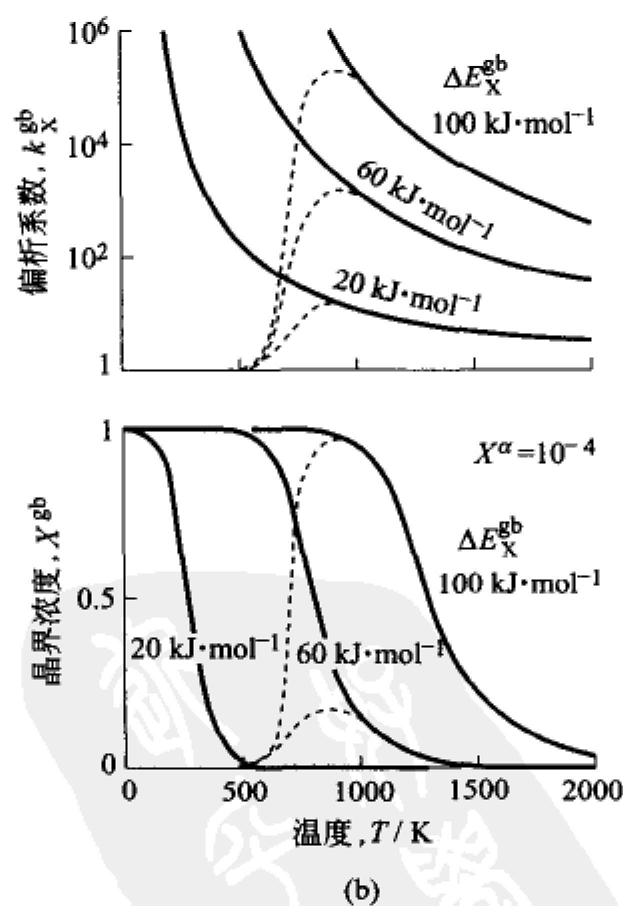


图 5.8 麦克林的晶界偏析公式

（b）中的虚线是考虑了扩散速度时的实际偏析情况

另外，式（5.32）中的 exp（）被称作晶界偏析系数，经常表示成与偏析能之间的关系式，这时偏析能多采用 1 mol 的数值：$\Delta E_X^{gb}(=\Delta\varepsilon_X^{gb}\cdot N_0)$。

偏析系数 $$k_X^{gb}=\exp\frac{\Delta\varepsilon_X^{gb}}{k_B T}=\exp\frac{\Delta E_X^{gb}}{RT} \tag{5.33}$$

使用这个偏析系数 k_X^{gb}，偏析公式可以按式（5.34）所示，写成与朗格缪尔公式完全一样的形式。

$$X^{gb}\approx\frac{k_X^{gb}\cdot x^{\alpha}}{1+k_X^{gb}\cdot x^{\alpha}} \tag{5.34}$$

图 5.8(b) 所示是 ΔE_X^{gb} 分别等于 20 kJ·mol^{-1}、60 kJ·mol^{-1}、100 kJ·mol^{-1}情况下的晶界偏析的计算值，温度越低，偏析程度越严重。不过，由于低温下扩散是很慢的，所以在特定的温度，例如对于 Fe 中的微量 P 来说，实际上在 850K 偏析才是最显著的。

5.3.3 “晶界相模型”对晶界偏析的解析

如图 5.1 所示那样，将随机晶界看成是厚度 δ 约为 3 个原子间距的非晶状态的“晶界相”来推算的晶界能与实测值是相当接近的。马兹·希拉特（M. Hillert）把这种“晶界相模型”应用于晶界偏析的解析，取得了如下所述的一些有价值的成果[9,10]。

首先，考察晶界相（gb 相）和晶内相（α 相）的平衡关系式。两相的自由能的总量 $G^{\alpha+gb}$ 在平衡状态下应为极小值，所以如果溶剂 A 和溶质 X 分别有一个小量 dm_A 和 dm_X 自 α 相转移到 gb 相中时，则自由能的变化为

$$dG^{\alpha+gb}=(\mu_A^{gb}-\mu_A^{\alpha})dm_A+(\mu_X^{gb}-\mu_X^{\alpha})dm_X=0 \tag{5.35}$$

这里，μ_A 和 μ_X 是 A 和 X 的化学势（请参照 4.1 两相平衡的条件）。

通常在两相平衡的情况下，dm_A 和 dm_X 的数值是可以任意确定的，所以式（5.35）的解是 $\mu_A^{\mathrm{I}}=\mu_A^{\mathrm{II}}$，$\mu_X^{\mathrm{I}}=\mu_X^{\mathrm{II}}$，也就是说相平衡的条件是符合公切线法则的。但是这里必须考虑晶界的厚度 δ 要保持一定这个条件，即 $m_A^{gb}+m_X^{gb}$ 是一定的，因而要求 $dm_A+dm_X=0$。这样要使平衡条件式（5.35）成立，必须要符合下面的关系式（5.36）。

$$\mu_A^{gb}-\mu_A^{\alpha}=\mu_X^{gb}-\mu_X^{\alpha} \quad \text{[希拉特(M. Hillert)平行线法则,1975 年]} \tag{5.36}$$

正如图 5.9(a) 所示的那样，晶界相（gb 相）的自由能 G^{gb} 比晶内的自由能 G^{α} 高出的部分正是晶界能，所以不存在公切线，但是，存在平行线，

平行线上的各自的切点对应于相应的平衡成分（X^{gb}和 x^{α}）。

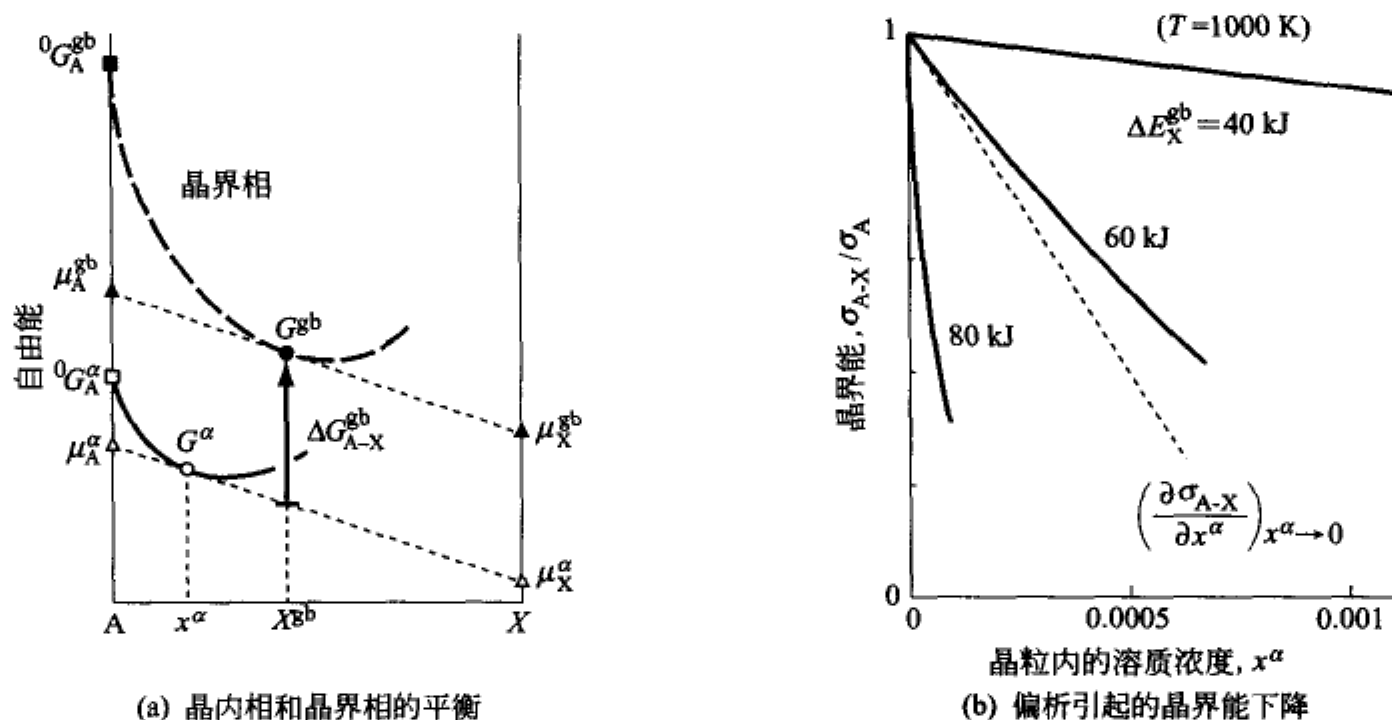


图 5.9 (a) 晶界偏析的平行线法则；(b) 晶界能（σ_{A-X}）与晶界偏析能（ΔE_{X}^{gb}）的关系

[例题 5.9] 将 α 相和晶界相（gb 相）都用正规溶体模型来近似描述，试导出其晶粒偏析关系式。

[解] 根据正规溶体近似，A-X 系的 α 相和晶界相（gb 相）的 A、X 两组元的化学势可以用式（5.37）描述［参照式（3.43）］。

$$\left.\begin{aligned}
\mu_{A}^{\alpha}&={}^{0}G_{A}^{\alpha}+\Omega_{AX}^{\alpha}\cdot(x^{\alpha})^{2}+RT\ln(1-x^{\alpha})\\
\mu_{A}^{gb}&={}^{0}G_{A}^{gb}+\Omega_{AX}^{gb}\cdot(X^{gb})^{2}+RT\ln(1-X^{gb})\\
\mu_{X}^{\alpha}&={}^{0}G_{X}^{\alpha}+\Omega_{AX}^{\alpha}\cdot(1-x^{\alpha})^{2}+RT\ln x^{\alpha}\\
\mu_{X}^{gb}&={}^{0}G_{X}^{gb}+\Omega_{AX}^{gb}\cdot(1-X^{gb})^{2}+RT\ln X^{gb}
\end{aligned}\right\}\tag{5.37}$$

将上列各式代入式（5.36），省略微小各项，可以得到下面的晶界偏析公式（5.38）。

$$\frac{X^{gb}}{1-X^{gb}}\approx\frac{x^{\alpha}}{1-x^{\alpha}}\exp\left[\frac{({}^{0}G_{A}^{gb}-{}^{0}G_{A}^{\alpha})-({}^{0}G_{X}^{gb}-{}^{0}G_{X}^{\alpha})-(\Omega_{AX}^{gb}-\Omega_{AX}^{\alpha})}{RT}\right]\tag{5.38}$$

式（5.38）清楚地表明，它与前面的麦克林公式（5.28）是同一类型的。偏析能与正规溶体模型的相互作用能之间有如下关系。

$$\Delta E_{X}^{gb}=({}^{0}G_{A}^{gb}-{}^{0}G_{A}^{\alpha})-({}^{0}G_{X}^{gb}-{}^{0}G_{X}^{\alpha})-(\Omega_{AX}^{gb}-\Omega_{AX}^{\alpha}) \tag{5.39}$$

下面，应用这个“晶界相模型”来探讨一下由晶间偏析带来的晶界能的降低。如图 5.9(a) 中的箭头所示，$\Delta G_{A\text{-}X}^{gb}$是晶界相（gb 相）与 α 相的自由能之差，所以根据正规溶体近似可以表示成下面的形式。

$$\begin{aligned}\Delta G_{A\text{-}X}^{gb}&=\mu_{A}^{gb}-\mu_{A}^{\alpha}\\&\approx({}^{0}G_{A}^{gb}-{}^{0}G_{A}^{\alpha})+RT\ln\left(\frac{1-X^{gb}}{1-x^{\alpha}}\right)\\&=\Delta G_{A}^{gb}-RT\ln(1+k_{X}^{gb}\cdot x^{\alpha})\end{aligned} \tag{5.40}$$

这里，省略了含有 $(X^{gb})^2$ 和 $(x^{\alpha})^2$ 的各项，另外使用了从麦克林公式中得到的关系式 $1-X^{gb}=1/(1+k_{X}^{gb}\cdot x^{\alpha})$。

1 mol 厚度为 δ 的晶界相（gb 相）的面积为 $A^{gb}=V^{gb}/\delta$，所以根据式 (5.40)，A-X 系的晶界能（单位面积上的）可以用式（5.41）表示。

$$\sigma_{A\text{-}X}=\frac{\Delta G_{A\text{-}X}^{gb}}{A^{gb}}\approx\sigma_{A}-\frac{\delta RT}{V^{gb}}\ln(1+k_{X}^{gb}\cdot x^{\alpha}) \tag{5.41}$$

图 5.9(b) 所示是偏析能 $\Delta E_{A\text{-}X}^{gb}$分别等于 40 kJ·mol^{-1}、60 kJ·mol^{-1}、80 kJ·mol^{-1}的一系列数值时的计算结果。图中的虚线是 $x^{\alpha}\to 0$ 时的斜率，可由式（5.42）表示❶。

$$\begin{aligned}\frac{\partial\sigma_{A\text{-}X}}{\partial x^{\alpha}}&=-\frac{\delta RT}{V^{gb}}\left(\frac{k_{X}^{gb}}{1+k_{X}^{gb}\cdot x^{\alpha}}\right)\\\left(\frac{\partial\sigma_{A\text{-}X}}{\partial x^{\alpha}}\right)_{x^{\alpha}\to 0}&=-\frac{\delta RT}{V^{gb}}k_{X}^{gb}\end{aligned} \tag{5.42}$$

另外，晶界偏析系数 k_{X}^{gb} 的数值可以通过俄歇电子谱分析法（AES 法）对晶界成分进行分析来获得，或通过晶界能 $\sigma_{A\text{-}X}$的数值与成分之间的关系来获得[11~13]。图 5.10 所示是关于 Fe-X 系的系列实测结果，固溶度越小的元素其晶界偏析系数越大。

---

❶ 一般来说，由偏析或吸附所带来的界面能的降低可用式（5.43）表示。

$$\Gamma_{X}=-(\partial\sigma/\partial\ln x)/RT \quad [\text{吉布斯吸附公式}] \tag{5.43}$$

这里 Γ_X 是吸附在单位面积界面上的 X 原子的摩尔数，在使用本节的符号时，$\Gamma_X=X^{gb}/(V^{gb}/\delta)$。另外根据式（5.42），式（5.43）的右边 $(\partial\sigma/\partial\ln x)/RT=-X^{gb}/(V^{gb}/\delta)$，因此，可以认为式（5.41）和式（5.42）是将吉布斯吸附公式具体化之后的形式。

［**例题 5.10**］ 试考察两种溶质 X 和 Y 共存情况下的晶界偏析系数。这时两者的偏析能 $\Delta E_X^{gb}=30\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$、$\Delta E_Y^{gb}=60\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。试预测在晶粒内部浓度为 $x^\alpha=10^{-2}$，$y^\alpha=10^{-4}$时，X 和 Y 的晶界浓度。

［**解**］ 根据正规溶体近似描述 α 相和 gb 相中的各组元 A、X、Y 的化学势，然后将其带入下列的平行切面法则公式（5.44）中，并省略掉微小项，最后可以得到式（5.45）的表达式。

$$\mu_A^{gb}-\mu_A^\alpha=\mu_X^{gb}-\mu_X^\alpha=\mu_Y^{gb}-\mu_Y^\alpha \quad [\text{平行切面法则}] \tag{5.44}$$

$$\left.\begin{aligned}
\frac{X^{gb}}{1-X^{gb}-Y^{gb}} &\approx \frac{x^\alpha}{1-x^\alpha-y^\alpha}\cdot\exp\left[\frac{({}^0G_A^{gb}-{}^0G_A^\alpha)-({}^0G_X^{gb}-{}^0G_X^\alpha)-(\Omega_{AX}^{gb}-\Omega_{AX}^\alpha)}{RT}\right]\\
\frac{Y^{gb}}{1-X^{gb}-Y^{gb}} &\approx \frac{y^\alpha}{1-x^\alpha-y^\alpha}\cdot\exp\left[\frac{({}^0G_A^{gb}-{}^0G_A^\alpha)-({}^0G_Y^{gb}-{}^0G_Y^\alpha)-(\Omega_{AY}^{gb}-\Omega_{AY}^\alpha)}{RT}\right]
\end{aligned}\right\} \tag{5.45}$$

将式（5.45）右边的 exp[ ] 分别记作 k_X^{gb} 和 k_Y^{gb}，另外，如果将右边

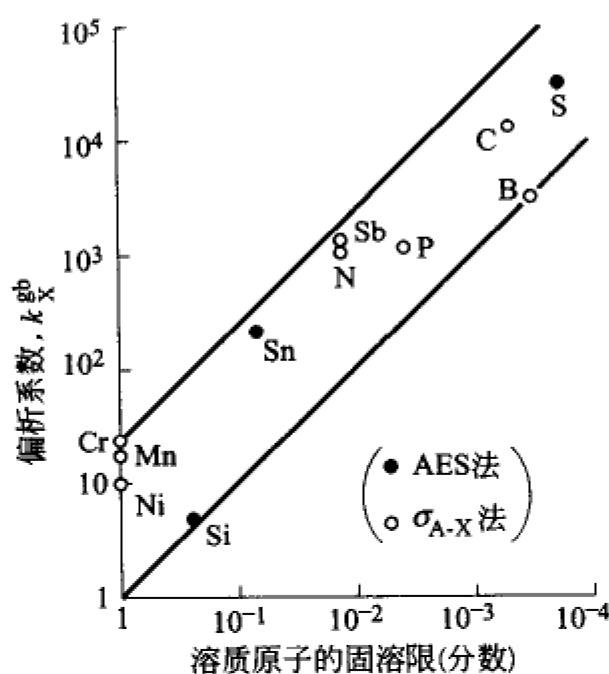


图 5.10 Fe-X 系的晶界偏析系数[11～13]
（固溶度越小的元素其晶界偏析系数越大）

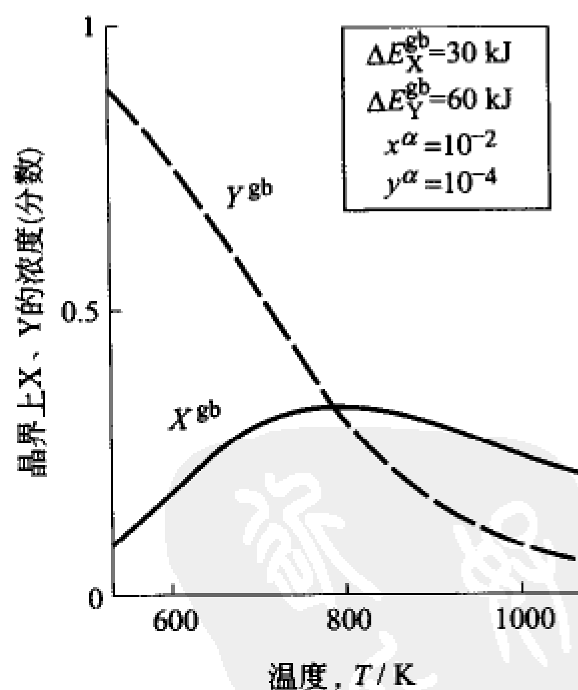


图 5.11 两种元素的竞争偏析
（在高温下含量大的溶质 X 的偏析程度高；低温下则 ΔE^{gb} 大的 Y 元素占据晶界）

的分母近似成 $1-x^{\alpha}-y^{\alpha}\approx 1$，然后再度整理时，可以求得与朗格缪尔吸附公式同型的偏析公式如式（5.46）。

$$\left.\begin{aligned} X^{gb}&\approx\frac{k_X^{gb}\cdot x^{\alpha}}{1+k_X^{gb}\cdot x^{\alpha}+k_Y^{gb}\cdot y^{\alpha}}\\ Y^{gb}&\approx\frac{k_Y^{gb}\cdot y^{\alpha}}{1+k_X^{gb}\cdot x^{\alpha}+k_Y^{gb}\cdot y^{\alpha}}\end{aligned}\right\} \tag{5.46}$$

图 5.11 所示是就问题中给出的偏析能和晶粒内浓度值计算得到的结果，高温下与晶内浓度的情况一致，是 $X^{gb}>Y^{gb}$；而在低温下，是 Y 将 X 赶出晶界取而代之，这种对晶界的争夺被称之为“竞争偏析”。

5.3.4 晶粒超细化与晶界偏析的关系

在本节的最后，来考察一下晶粒超细化情况下的晶界偏析。针对这一问题，与近年来的纳米技术的进展相呼应，正在不断进行着各种各样的探讨。

［例题 5.11］ 试根据“晶界相模型”探讨晶粒的平均半径$\overline{R}$与晶界偏析之间的关系。

［解］ 在晶粒超细化时，如下面的关系式（5.47）所示，“晶界相”的体积分数将会增加。

$$f^{gb}=\frac{(1/2)4\pi\overline{R}^2\delta}{(4/3)\pi\overline{R}^3}=\frac{3\delta}{2\overline{R}}\approx\frac{1.12\times10^{-9}[\mathrm{m}]}{\overline{R}[\mathrm{m}]} \tag{5.47}$$

这里，晶界厚度取值为 $\delta=3$ 个原子间距$=0.75$ nm。

如果晶粒内的比容与晶界相是相同的，那么材料整体的平均成分可按式（5.48）计算。

$$\left.\begin{aligned} x_0&=x^{\alpha}(1-f^{gb})+X^{gb}f^{gb}\\ X^{gb}&=\frac{k_X^{gb}x^{\alpha}}{1+k_X^{gb}x^{\alpha}}\end{aligned}\right\} \tag{5.48}$$

图 5.12(a) 所示是偏析能为 $\Delta E_X^{gb}=60\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，材料的平均成分为 $x_0=10^{-4}$时的计算结果。晶粒细化到$\overline{R}=1\ \mu$m 时，“晶界相”的体积分数增加到 $f^{gb}=1.12\times10^{-3}$，晶界偏析减轻到 $X^{gb}<0.1$。

再进一步分析一下晶粒尺寸超细化到$\overline{R}<5$ nm 时的情况。“晶界相”的体积分数根据式（5.47）将增加到 $f^{gb}\approx0.2$ 的程度。在这个基础上，由于吉布斯·汤姆孙效应，“晶内相”的自由能将上升 $\Delta G^{\alpha}=2\sigma V/\overline{R}$，如图 5.12

(b) 之上图所示，自由能曲线的平行切线最终变成了公切线，此时，通常的两相平衡条件成立：$\mu_A^{gb}=\mu_A^{\alpha}$，$\mu_X^{gb}=\mu_X^{\alpha}$。

这种情况继续发展，将如图 5.12(b) 之下图所推测的那样，将出现晶界厚度的增加，并最终将导致整个组织变成非晶相[14]。

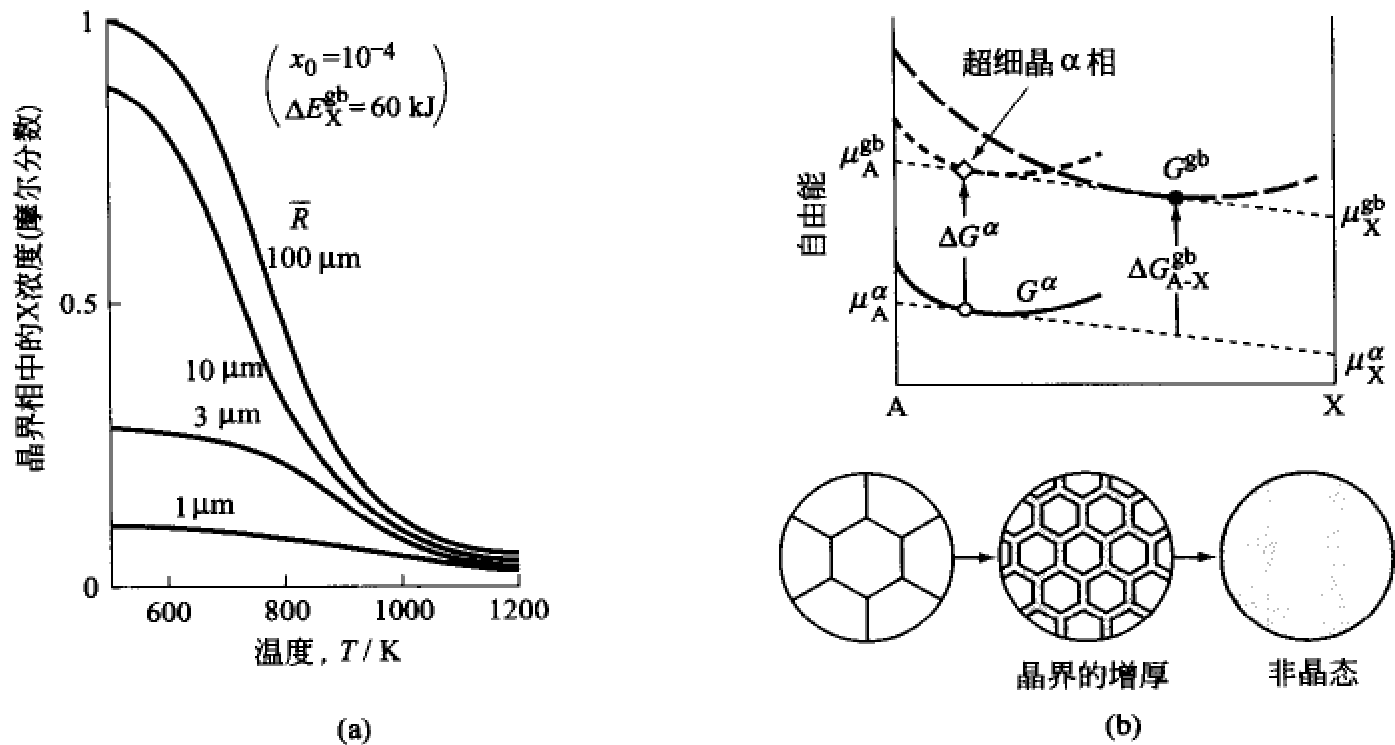


图 5.12 (a) 由晶粒细化而带来的晶界偏析程度的减轻；
(b) 由晶粒超细化带来的晶界增厚和非晶化

5.4 界面的“粗糙度”和迁移率

5.4.1 平滑界面和粗糙界面

通常，人们认为在界面张力的作用下界面本身应该是平滑的，但是，在光学显微镜尺度上看起来是平滑的界面，如果放大到原子尺度去看，也往往显示出剧烈的凸凹不平。金属晶体的凝固界面（即固/液界面）呈现出粗糙界面这一事实，早在 1958 年就已经由加克松（K. A. Jackson）明确指出了（如图 5.13 所示）。

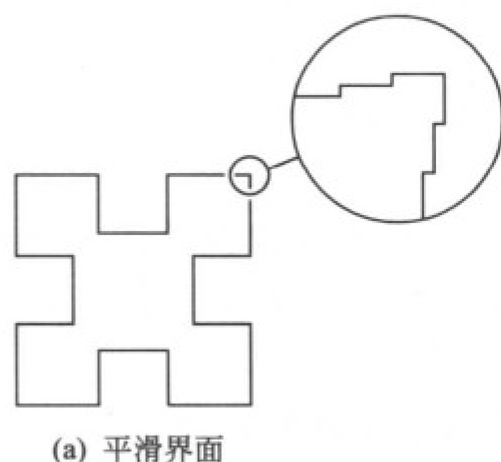
这里首先来考察一下平滑界面的代表实例——纯金属固/气界面。

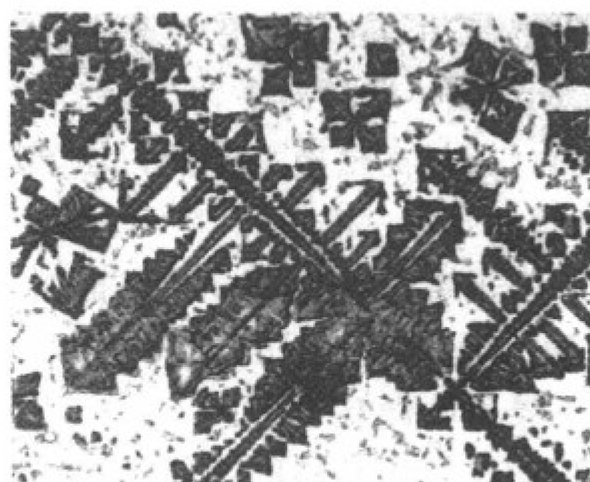
[例题 5.12] 试根据 [例题 5.1] 的自由键的思考方法，来推测将纯 Cu 加热到熔点（1356 K）以下的 1200 K 时，附着在（111）面上的吸附原子、台阶（step）以及棱结（kink）的分布密度。

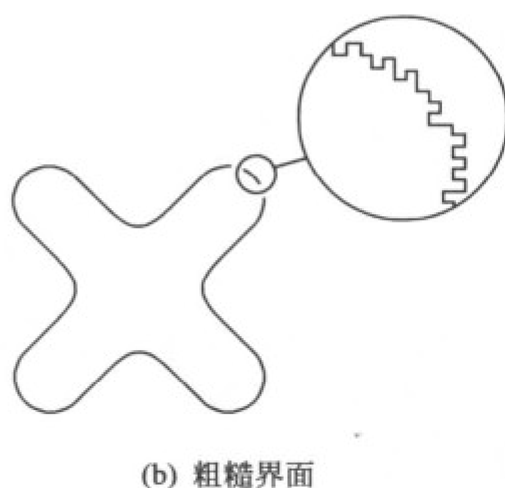
[解] 在（111）面上附着 1 个 Cu 原子时，如图 5.14(a) 所示，将产

生 6 个自由键。根据式（5.3），这种自由键的能量可以估计为 $\Delta\varepsilon^{S/V}=\Delta H_s/zN_0=0.44\times10^{-19}$ J，所以对应于 1 个吸附原子的能量增量为 $\Delta e_{吸附}=6\times\Delta\varepsilon^{S/V}=2.6\times10^{-19}$ J。根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布定律，在 $T=1200$ K 时的分布密度 $x_{吸附}$ 可计算如下。

$$x_{吸附}=\exp\left(-\frac{\Delta e_{吸附}}{k_B T}\right)=\exp\left(-\frac{6\Delta\varepsilon^{S/V}}{k_B T}\right)\approx10^{-7} \tag{5.49}$$


(a) 平滑界面


Fe-W-C系合金：初晶碳化物+共晶
(×150)


(b) 粗糙界面

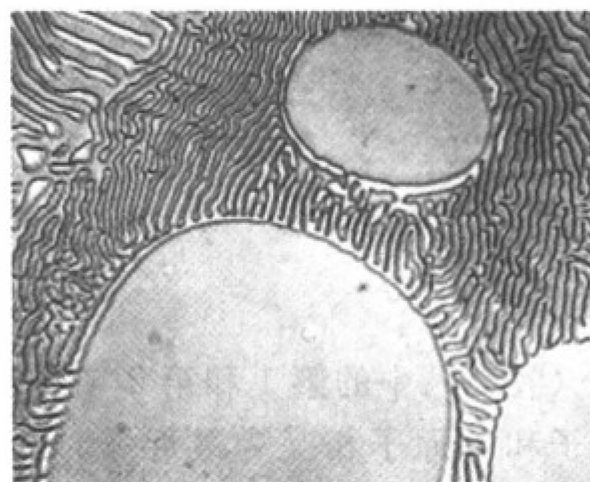

Cu-P系合金：初晶Cu相+共晶
(×800)

图 5.13 凝固组织中初晶的界面形态
(a) 共价键化合物与液相间的界面形态；(b) 金属晶体与液相间的界面

可以看出，吸附原子是极其少量的，晶体的平台面是极其光滑的。

与此不同的是，处于台阶位置的原子与构成平台面（terrace）的原子相比，具有两个多余出来的自由键，因此，台阶原子与平台原子相比多出来的能量为 $\Delta e_{台阶}\approx2\times\Delta\varepsilon^{S/V}$，根据 M-B 分布定律可得

$$x_{台阶}=\exp\left(-\frac{\Delta e_{台阶}}{k_B T}\right)=\exp\left(-\frac{2\Delta\varepsilon^{S/V}}{k_B T}\right)\approx\frac{1}{200} \tag{5.50}$$

这就是说，大约每隔 200 个原子存在 1 个台阶。

另外，棱结原子比台阶原子还要多出 1 个自由键，因此，可以按下面的方式，推测沿台阶上棱结的密度。

$$x_{棱结}=\exp\left(-\frac{\Delta e_{棱结}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)=\exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon^{\mathrm{S/V}}}{k_{\mathrm{B}}T}\right)\approx\frac{1}{14} \tag{5.51}$$

这就是说，大约每隔 14 个原子存在 1 个棱结。

如以上所述，由平滑的平台、台阶和棱结所构成的晶体表面被称作科塞尔（W. Kossel，1927 年）模型。

下面，按加克松模型来探讨激烈凹凸的固/液界面。

[例题 5.13] 将固/液界面看成是单原子层的二维晶格（晶格结点总数为 N^*，近邻结点数为 z^*），试根据 B-W-G 近似来求出固体原子 S 和液体原子 L 随机配置情况下的自由能 $\Delta G_{凸凹}$。另外，试分析在"$\Delta G_{凸凹}=$极小"的条件下界面的微观形态。

[解] 设二维晶格的 S 原子和 L 原子的分数分别为 x_{S} 和 $x_{\mathrm{L}}(=1-x_{\mathrm{S}})$，原子对的能量总和的计算与推导 A-B 固溶体的焓［式（3.10）］的方式相同，应用最近邻假设，可近似地表示成式（5.52）。

$$\begin{aligned}H^*&=\frac{z^*N^*}{2}\varepsilon_{\mathrm{SS}}\cdot x_{\mathrm{S}}^2+\frac{z^*N^*}{2}\varepsilon_{\mathrm{LL}}\cdot x_{\mathrm{L}}^2+z^*N^*\varepsilon_{\mathrm{SL}}\cdot x_{\mathrm{S}}x_{\mathrm{L}}\\&=\frac{z^*N^*}{2}\varepsilon_{\mathrm{SS}}\cdot x_{\mathrm{S}}+\frac{z^*N^*}{2}\varepsilon_{\mathrm{LL}}\cdot x_{\mathrm{L}}+z^*N^*\left(\varepsilon_{\mathrm{SL}}-\frac{\varepsilon_{\mathrm{SS}}+\varepsilon_{\mathrm{LL}}}{2}\right)\cdot x_{\mathrm{S}}x_{\mathrm{L}}\end{aligned} \tag{5.52}$$

式（5.52）中的第 1 和第 2 项分别为二维固相和液相领域的焓，第 3 项是 S 原子和 L 原子相互为最近邻时的焓，也就是说，可以认为这相当于由凸凹造成的焓，因此可以得到下面的关系式（5.53）。

$$\Delta H_{凸凹}\approx z^*N^*\left(\varepsilon_{\mathrm{SL}}-\frac{\varepsilon_{\mathrm{SS}}+\varepsilon_{\mathrm{LL}}}{2}\right)x_{\mathrm{S}}x_{\mathrm{L}} \tag{5.53}$$

其次，由固/液界面的凸凹造成的熵可以被看成是 S 原子和 L 原子混合而产生的熵，所以，根据与 A-B 固溶体混合熵同样的推导方法，可以得到下面的表达式（5.54）。

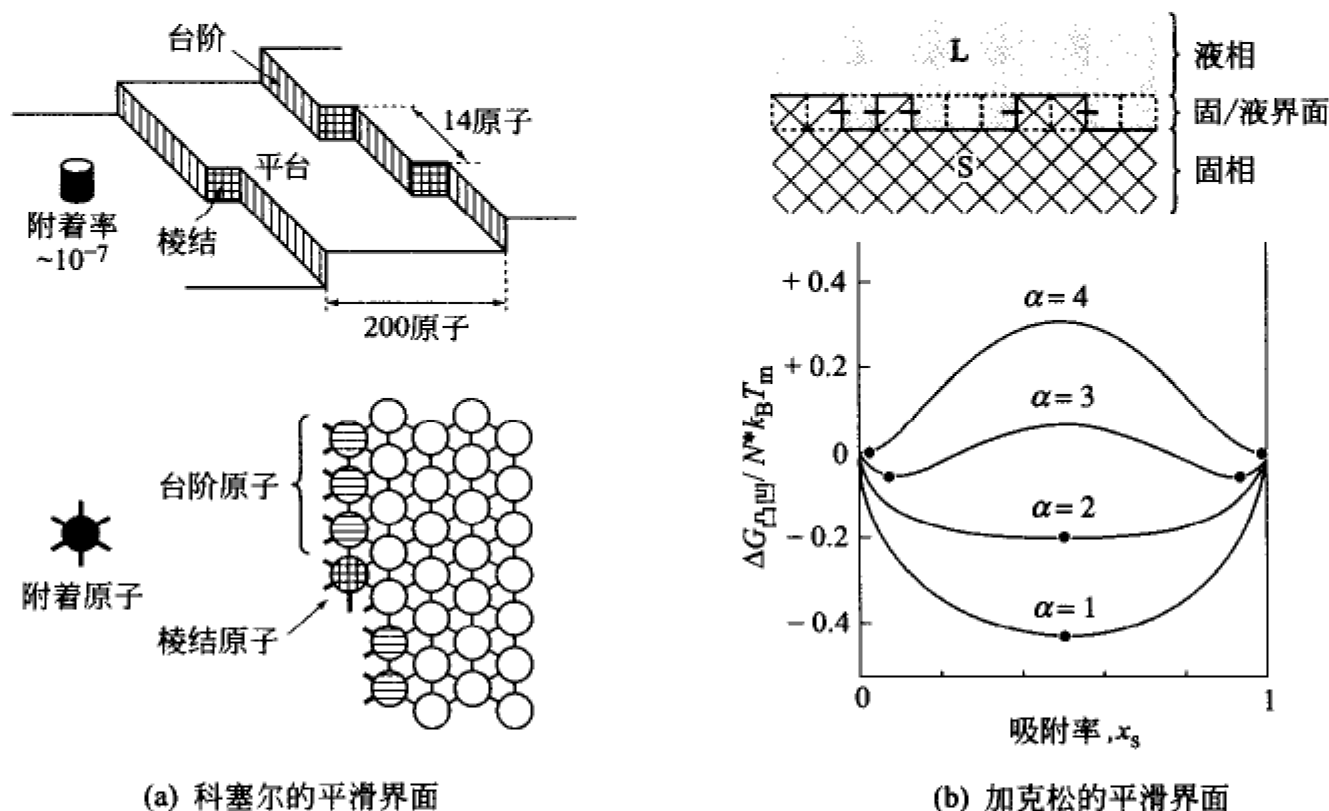
$$\Delta S_{凸凹}\approx -N^*k_{\mathrm{B}}(x_{\mathrm{S}}\ln x_{\mathrm{S}}+x_{\mathrm{L}}\ln x_{\mathrm{L}}) \tag{5.54}$$

由式（5.53）和式（5.54）两个表达式可以求得在熔点 T_{m} 下基于固/液界面的凸凹所产生的自由能的近似表达式（5.55）。

$$\Delta G_{凸凹} \approx \Delta H_{凸凹} - T_m \cdot \Delta S_{凸凹}$$
$$= N^* k_B T_m (\alpha x_S x_L + x_S \ln x_S + x_L \ln x_L) \quad (5.55)$$

这里
$$\alpha = \frac{z^*}{k_B T_m} \cdot \left(\varepsilon_{SL} - \frac{\varepsilon_{SS} + \varepsilon_{LL}}{2} \right) \quad (5.56)$$

将式（5.55）表示为图形，则如图 5.14(b) 所示，在 $\alpha \leqslant 2$ 的情况下，$x_S = x_L = 1/2$ 时 $\Delta G_{凸凹}$ 具有极小值。这意味着 S 原子和 L 原子各占 1/2 时，混乱而剧烈凸凹的界面是最稳定的。与此相反，在 $\alpha > 2$ 的情况下与固溶体的两相分离的情形相似，$x_S \approx 0$ 和 $x_S \approx 1$ 时 $\Delta G_{凸凹}$ 为极小值，这相当于完全没有附着原子，或者几乎所有的界面晶格结点都被 S 原子所占据，与科塞尔所考察的平滑界面近似。



(a) 科塞尔的平滑界面 (b) 加克松的平滑界面

图 5.14 平滑界面和粗糙界面

(b) 中的标记•为极小点

如上所述，固/液界面究竟是平滑？还是粗糙？这要根据 α 进行分类，所以，加克松将 α 命名为“粗糙度因子”[15]。

将这个 α 值与前面提到的式（5.2）和式（5.8）加以对比，可以知道它与熔化潜热（ΔH_m）或界面能（$\sigma^{S/L}$）之间存在下面的关系。

$$\alpha \approx \left(\frac{z^*}{z}\right) \frac{\Delta H_m}{R T_m} \approx \left(\frac{z^*}{z'}\right) \frac{\sigma^{S/L}}{N^* k_B T_m} \quad (5.57)$$

根据理查德定律金属的熔化潜热是 $\Delta H_m \approx RT_m$。fcc 晶体的最近邻原子数 $z=12$，而（111）面上的最近邻原子数 $z^*=6$，因此，$\alpha \approx 0.5$，凸凹剧烈的粗界面是稳定的。

与此相反，Si、Ge、Bi 等共价键结合晶体或半金属晶体的情况则如图 2.5(a) 所示，$\Delta H_m/RT_m \approx 2.5$，而且 $z=4$，所以平滑界面是稳定的。对有机晶体或聚合物来说，则更进一步，一般情况下 $\alpha>5$，所以固/液界面是被平滑的平台面所覆盖❶。

另外，上述的科塞尔和加克松的模型是把界面假定为单原子层的二维晶格的，而在那之后，特姆金（D. E. Temkin，1966 年）和利米（H. J. Leamy，1975 年）等把界面看成是多原子层的，通过计算机模拟进行了解析[17]。

5.4.2 吸附生长和沿晶面生长

如果晶体覆盖着凸凹剧烈的界面的话，将如图 5.15（a）所示的那样，所有入射到界面上的原子都将组合到晶体中来，所以晶体即使在很小的过冷度下也能快速长大，把这种生长叫作吸附生长。

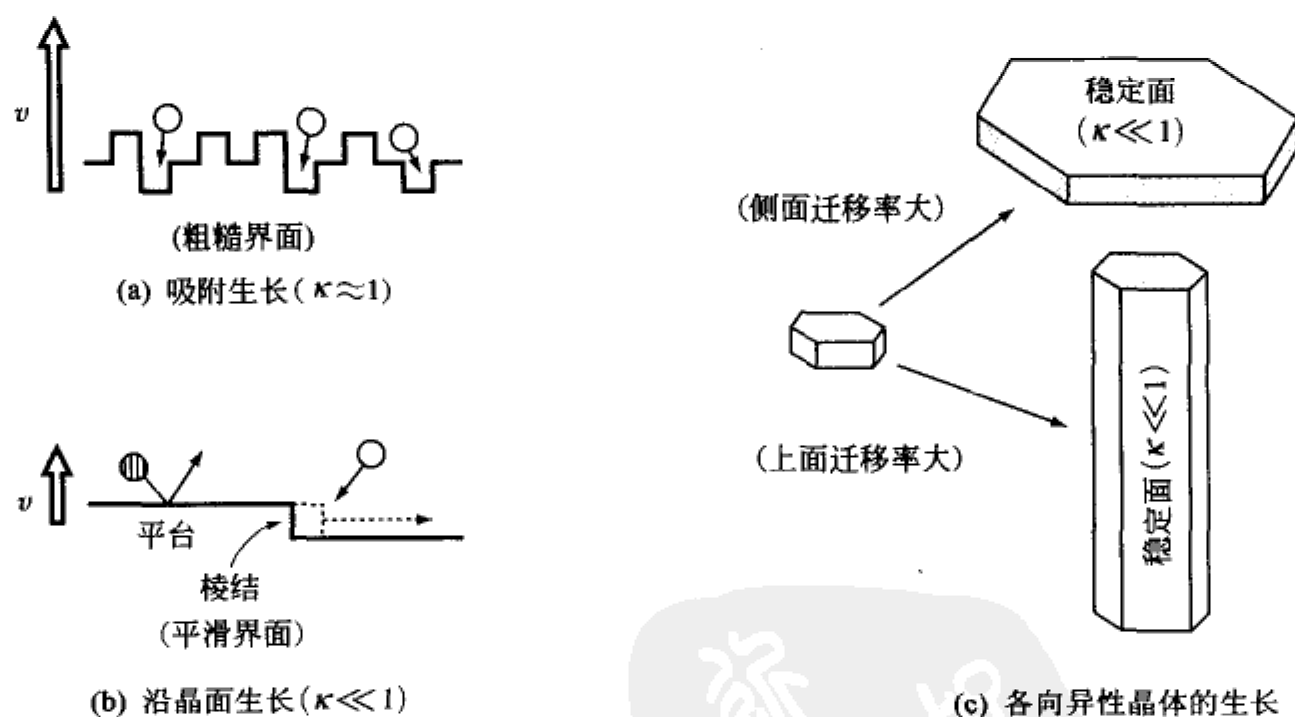


图 5.15 晶体的吸附生长和沿晶面生长
（稳定的界面迁移率小，而不稳定的界面迁移率大）

---

❶ 己烷（C_6H_{14}）和四溴化碳（CBr_4）等虽然是有机化合物，但其 S/L 界面却例外地是粗糙界面，这些物质是低熔点的而且是透明的，所以经常被用来模拟金属的凝固[16]。

另一方面，在界面平滑的情况［如图 5.15(b) 所示］下，入射到平台面上的原子却并不加入到晶体中来而是反射回去，只是入射到台阶或棱结附近的原子才组合到晶体中来，因此，晶体是通过沿着晶面台阶的横向走动而生长的，把这叫作沿晶面生长。把入射原子组合到晶体中来的概率叫作“适应系数”，通常用 κ 表示。

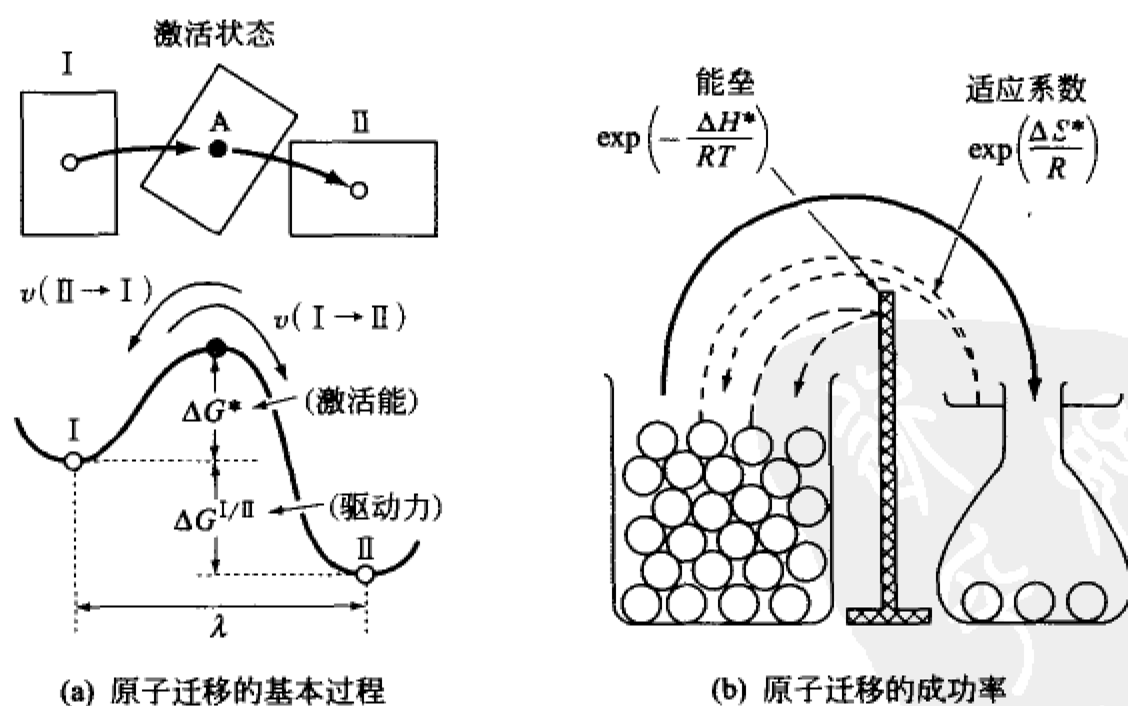
如前所述，金属晶体的固/液界面是凸凹十分剧烈的界面，所以是按照吸附机制快速生长的。但是，半导体晶体、离子化合物和有机化合物等的固/液界面一般说来都是平滑的，所以 κ 的数值常常是在 10^{-4} 以下，这时发生缓慢的沿晶面生长。

另外，如图 5.15(c) 所示，即使对于同一个晶体，如果因晶面的不同而“粗糙度”有所差别时，也会因生长机制不同而呈现出各向异性的长大，最终长成平板状或棒状。

5.4.3 界面迁移率的动力学描述

在阿累纽斯（S. Arrhenius，1889 年）和埃因令（H. Eyring，1964 年）等倡导的反应动力学中，像下面所述的那样来解析穿越Ⅰ/Ⅱ界面的原子迁移速度。

如图 5.16(a) 所示，由Ⅰ侧越过激活势垒（ΔG^*）进入到Ⅱ侧的原子的速度 v（Ⅰ→Ⅱ）可以在热振动的跳跃频率 ν（s^{-1}）与跳跃距离 λ（m）的乘积上再乘以波尔兹曼因子得到如下的近似式（5.58）。



(a) 原子迁移的基本过程

(b) 原子迁移的成功率

图 5.16 根据反应动力学对界面迁移率的解析

$$v(\mathrm{I} \to \mathrm{II}) \approx \nu\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{5.58}$$

同理，由Ⅱ侧进入Ⅰ侧的原子的速度为

$$v(\mathrm{II} \to \mathrm{I}) \approx \nu\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}}{RT}\right) \tag{5.59}$$

这里，$\Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}$是Ⅱ相和Ⅰ相的自由能差，也就是驱动力。

这两个速度的差值是穿过Ⅰ/Ⅱ界面的净迁移速度，这一差值可用式(5.60)表示。

$$\begin{aligned} v^{\mathrm{I}/\mathrm{II}} &= v(\mathrm{I} \to \mathrm{II}) - v(\mathrm{II} \to \mathrm{I}) \\ &= \nu\lambda \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}}{RT}\right)\right] \\ &\approx \underbrace{\left[\frac{\nu\lambda}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\right]}_{[\text{界面迁移率}]} \cdot \underbrace{\Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}}_{[\text{驱动力}]} \end{aligned} \tag{5.60}$$

这里使用了一个近似关系式[1] $1-\exp(-\Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}/RT) \approx \Delta G^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}/RT$。

式(5.60)中的[ ]项是反映Ⅰ/Ⅱ界面的移动难易程度的参数，所以被称作“界面迁移率”(或易动度)，以下用$M^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}$表示。

在反应动力学中，通常把激活壁垒(ΔG^*)分解成激活能(ΔH^*)和激活熵项($-T\Delta S^*$)来做进一步分析。按照这种方式，可以将界面迁移率像式(5.61)那样分解成适应系数$\kappa[=\exp(\Delta S^*/R)]$、含有$\Delta H^*$的能量壁垒项以及基于热振动的频率因子等3个部分［见图5.16(b)所示］，即界面迁移率$M^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}$可以用式(5.61)表示。

$$M^{\mathrm{I}/\mathrm{II}} = \frac{\nu\lambda}{RT} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \underbrace{\kappa}_{[\text{适应系数}]} \cdot \underbrace{\frac{\nu\lambda}{RT}}_{[\text{频率因子}]} \cdot \underbrace{\exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right)}_{[\text{能量壁垒}]} \tag{5.61}$$

另外，固相或液相中的扩散系数，根据动力学可以近似地表示成下面的式(5.62)那样的形式(请参照6.4扩散的机制和扩散系数等节)。

$$D \approx \nu\lambda^2 \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \tag{5.62}$$

---

[1] 一般来说，相变的驱动力要远远小于化学反应的驱动力，譬如，凝固的驱动力$\Delta G^{\mathrm{L/S}}$在最大的过冷度的情况下也只有$\Delta G^{\mathrm{L/S}}/RT \approx 0.25$左右，所以，该近似式是成立的。

由式（5.61）和式（5.62），界面的迁移率也可以表示成下面的式（5.63）那样的形式。

$$M^{\mathrm{I}/\mathrm{II}} \approx \kappa\left(\frac{D}{RT}\right)\frac{1}{\lambda} \tag{5.63}$$

这里的（D/RT）是一个被爱因斯坦称作“原子移动度”的参数。

5.4.4　凝固速度的解析

根据上面的动力学分析，固/液界面的迁移速度，即凝固速度可以近似地表示成如式（5.64）的形式。

$$v^{\mathrm{S/L}} \approx \left[\kappa\left(\frac{D}{RT}\right)\frac{1}{\lambda}\right]\cdot \Delta G^{\mathrm{S/L}} \tag{5.64}$$

应用这一关系式，考察下面两个例题。

［例题 5.14］ 试根据纯金属晶体是“吸附生长”的思路，来推导其凝固时的速度。

［解］ 纯金属的固/液界面是“粗糙界面”，适应系数 $\kappa \approx 1$。液相中的扩散系数在熔点附近的温度下 $D^{\mathrm{L}} \approx 10^{-8}\ \mathrm{m^2 \cdot s^{-1}}$。假设在凝固时，由液相一侧迁移到固相一侧的原子的跃迁距离为 1 个原子间距，则 $\lambda \approx 2.5 \times 10^{-10}\mathrm{m}$。至于凝固的驱动力，根据理查德经验定律，可以写成 $\Delta G^{\mathrm{S/L}} = (\Delta H_{\mathrm{m}}/T_{\mathrm{m}})\cdot \Delta T \approx R \cdot \Delta T$。将这些数据代入式（5.64），可以得到如下结果。

$$v^{\mathrm{S/L}} \approx 40\left(\frac{\Delta T}{T_{\mathrm{m}}}\right) \quad [\mathrm{m \cdot s^{-1}}]$$

例如，可以推测纯 Ni（$T_{\mathrm{m}}=1726\mathrm{K}$）在 $\Delta T=1\mathrm{K}$ 的过冷度下凝固时，其生长速度为 $v^{\mathrm{S/L}} \approx 20\ \mathrm{mm \cdot s^{-1}}$；而在 $\Delta T=50\mathrm{K}$ 时，$v^{\mathrm{S/L}} \approx 1\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$。

对于实际的凝固来说，在特定的晶轴方向（例如 fcc、bcc 金属的〈100〉方向）将优先生长，多数情况下成为树枝状晶。这时树枝状晶的主干的生长速度比上述的预测值要更大，对于纯 Ni 的树枝状晶来说，有报道称，$\Delta T=50\mathrm{K}$ 时，$v_{\text{树枝晶}} \approx 4\ \mathrm{m \cdot s^{-1}}$[18]。

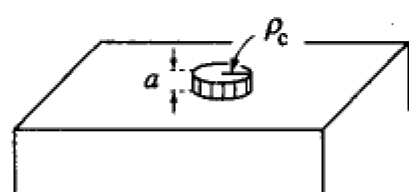
［例题 5.15］ 弗朗克（F. C. Frank，1949 年）曾提出过螺旋生长模型，试证明此模型的凝固速度与 $(\Delta T)^2$ 成比例。

［解］ 在解答该问题之前，先来简单说明一下完整晶体的生长，这时固/液界面的移动是受界面上的二维晶核［见图 5.17(a) 所示］的形成频率

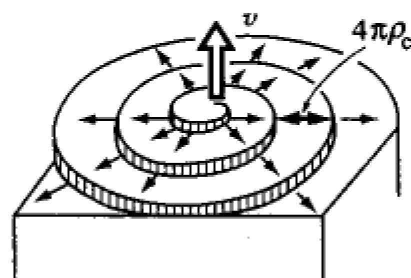
控制的。如果这时的临界晶核半径为 ρ_c，形核的能量壁垒为 Δg_c，则它们可以用式（5.65）近似表达（请参考第 8 章　形核的热力学）。

$$\rho_c = \frac{\sigma V}{\Delta G^{S/L}}, \quad \Delta g_c = \frac{\pi a \sigma^2 V}{\Delta G^{S/L}} \tag{5.65}$$

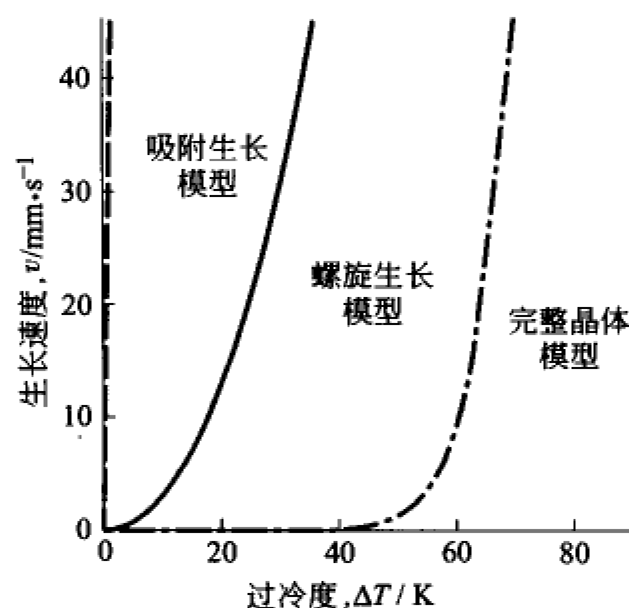
这里，σ 是界面能，V 是摩尔体积，a 是台阶的高度，其数值等于原子的直径。



(a) 完整晶体上的二元晶核



(b) 螺旋生长模型



(c) 硅的凝固速度（计算）

图 5.17　凝固界面模型和凝固速度

可以认为，从液相入射过来的原子组合到晶体中来的概率，等于与临界晶核外壁相邻接的晶格结点数与临界晶核的形核率的乘积，所以适应系数可用式（5.66）表示。

$$\kappa_{完整} \approx \frac{2\pi\rho_c}{a} \exp\left(-\frac{\Delta g_c}{k_B T}\right) \tag{5.66}$$

例如，在纯 Si 凝固的情况下，各种参数的数据是：$\sigma = 0.22$（J·m^{-2}），$V = 1.2 \times 10^{-5}$（m^3·mol^{-1}），$a = 1.9 \times 10^{-10}$（m），$\Delta G^{S/L} = 23 \cdot \Delta T$（J·mol^{-1}）。这时适应系数的数值可由下式估算。正如图 5.17(c) 中的点划线所示，$\Delta T < 40$K 时是几乎不生长的。

$$(\kappa_{Si})_{完整} \approx \left(\frac{3.8 \times 10^3}{\Delta T}\right) \exp\left(-\frac{620}{\Delta T}\right)$$

与此相反，弗朗克提出的“以螺型位错为起点的螺旋状台阶”构成晶面的时候，随着各个台阶的横向走动，从螺旋的芯处一个接一个地不断涌出新

的台阶。就这样，在界面上始终存在着以 $4\rho_c$ 为间隔的台阶［见图 5.17(b) 所示］，因此，如果认为那些入射到从台阶算起 3 个原子间距之内的晶格结点上的原子都能够组合到晶体中来的话，那么适应系数便与 ΔT 成比例，其结果则是凝固速度与 $(\Delta T)^2$ 成比例。

$$\kappa_{螺旋} \approx \frac{3a}{4\pi\rho_c} \approx \frac{3a(\Delta H_m/T_m)}{4\pi\sigma V} \cdot \Delta T \tag{5.67}$$

$$v_{螺旋} \approx \kappa_{螺旋}\left(\frac{D^L}{\lambda RT_m}\right)\Delta G^{S/L} \approx \frac{3D^L(\Delta H_m/T_m)^2}{4\pi\sigma VRT_m}(\Delta T)^2 \tag{5.68}$$

把纯 Si 的上述相关参数代入到式中，可以估算出适应系数 $(\kappa_{Si})_{螺旋} \approx 4\times10^{-4}\cdot\Delta T$，而生长速度 $(v_{Si})_{螺旋} \approx 35\cdot(\Delta T)^2 \mu m\cdot s^{-1}$［见图 5.17(c) 中的实线］。

5.5 晶粒长大的热力学

5.5.1 纯物质中的晶粒长大

对于晶粒长大的现象，在观察了肥皂泡集团模型之后会更容易理解。通过拉普拉斯公式［即式 (5.11)］可以看出，小泡的内压要比大泡的高，所以小泡内部的空气将透过肥皂膜而流入大泡之中。其结果将是小泡收缩直至消灭，而大泡则将进一步长大，泡的平均半径将逐渐变大（见图 5.18 所示）。

以上的晶粒长大现象参照反应速度动力学的基本原理［式 (5.60)］加以整理，可以表示成如下形式。

$$\frac{dR_i}{dt} = M^{gb} \times \left(\frac{2\sigma V}{R_c} - \frac{2\sigma V}{R_i}\right) \tag{5.69}$$

这里，M^{gb} 是晶界迁移率，σ 是晶界能，V 是摩尔体积，R_c 是既不长大也不缩小的临界晶粒半径，近乎等于平均半径 $\overline{R}$[19]。

现在来关注第 i 个晶粒的半径 R_i，当 $R_i > R_c$ 时，则 $dR_i/dt > 0$，因此晶粒将长大；相反地，当 $R_i < R_c$ 时，则 $dR_i/dt < 0$，这样的晶粒将缩小，所以说，式 (5.69) 确实是正确地反映了晶粒长大的情况。但是，如果要解方程式 (5.69)，就必须先解决晶粒半径的统计性分布规律，而这是十分复杂的[19,20]，因此，下面打算根据波尔克 (J. E. Burke，1952 年) 提出的简单的模型[21]来推进我们的考察。

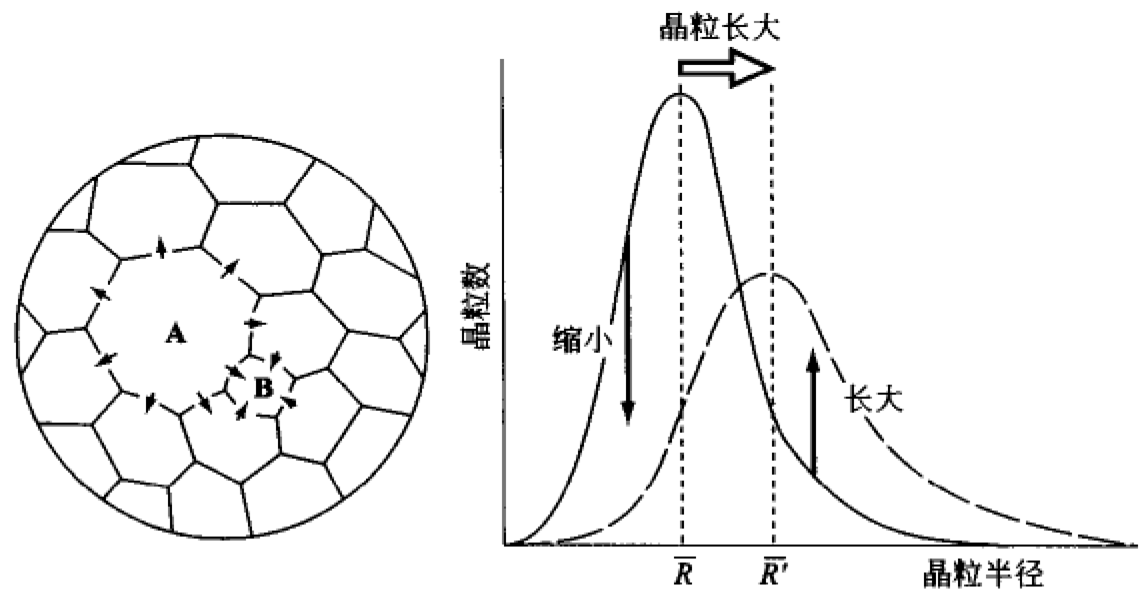
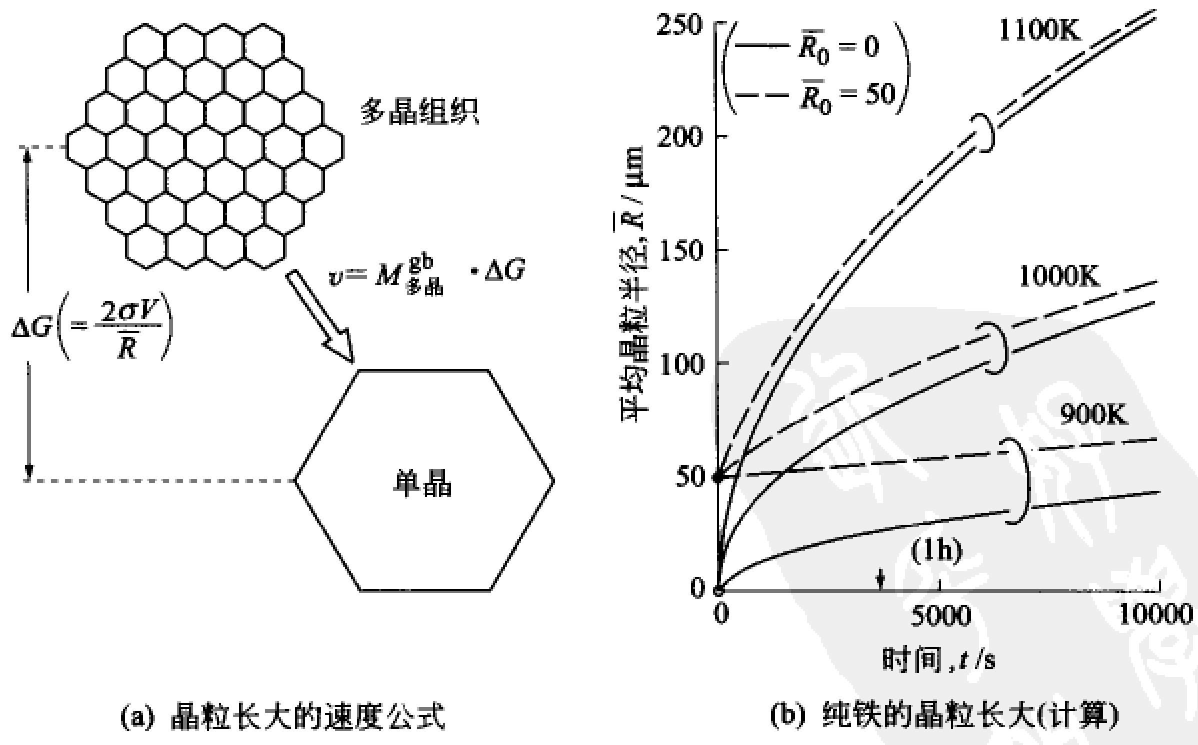


图 5.18　晶粒长大机制

[大的晶粒（A）通过蚕食周围的晶粒而长大；小的晶粒（B）缩小直至消失]

我们并不考虑一个个晶粒的长大或缩小，而来关注平均半径 $\overline{R}$。根据吉布斯-汤姆孙效应，这个多晶组织与单晶组织相比自由能要多出 $2\sigma V/\overline{R}$ 的数量，而晶粒的长大正是以这个多出部分为驱动力而进行的界面迁移现象。从这个思路出发可以得到下面的速度表达式（5.70）[参见图 5.19(a) 所示]。

$$\frac{\mathrm{d}\,\overline{R}}{\mathrm{d}t}=M^{\mathrm{gb}}_{\text{多晶体}}\times\frac{2\sigma V}{\overline{R}} \tag{5.70}$$



(a) 晶粒长大的速度公式　　(b) 纯铁的晶粒长大(计算)

图 5.19　晶粒长大的速度公式及其计算实例

这里的 $M^{gb}_{多晶体}$ 是多晶体组织中晶界的名义迁移率。

对于全部晶粒来说既有长大的也有缩小的，而且，任何晶界都是与相邻晶粒的晶界连在一起的，所以它与单纯的一条晶界相比移动起来应该更困难，希拉特（M. Hillert）[19]在分析多晶组织的稳态长大时提出了下面的关系式（5.71）。

$$M^{gb}_{多晶体} \approx \frac{1}{4} M^{gb} \tag{5.71}$$

而关于 M^{gb} 的数值，根据前面提到的式（5.63）可由式（5.72）近似描述。

$$M^{gb} \approx \frac{D^{gb}}{\delta RT} \tag{5.72}$$

这里，D^{gb} 是晶界扩散系数，δ 是晶界厚度（对于随机晶界而言可认为是 3 个原子间距）❶。

将以上的各式［式（5.70）、式（5.71）、式（5.72）］加以整理，可以得到晶粒的平均半径 $\overline{R}$ 与加热时间 t 之间的关系式。

$$\overline{R}^2 - \overline{R}_0^2 = (M^{gb} \sigma V) t = \left(\frac{D^{gb} \sigma V}{\delta RT} \right) t \tag{5.73}$$

这里，$\overline{R}_0$ 是加热之前 $\overline{R}$ 的初始值。

［例题 5.16］ 试计算纯铁的多晶组织被加热到 900 K、1000 K、1100 K 时的晶粒长大。这时各种参数的数值如下。

晶界扩散系数 $D^{gb}_{Fe} = 8.8 \times 10^{-4} \exp(-167000/RT)$ $(m^2 \cdot s^{-1})$[22]，晶界厚度 $\delta = 0.75 \times 10^{-9}$（m），晶界能 $\sigma = 0.8$（$J \cdot m^{-2}$），摩尔体积 $V = 7.4 \times 10^{-6}$（$m^3 \cdot mol^{-1}$）。

［解］ 根据式（5.73）的计算结果，如图 5.19(b) 所示，在设晶粒的初始半径 $\overline{R}_0 = 0$ 时，晶粒尺寸与时间之间呈 1/2 次方关系曲线，而当 $\overline{R}_0 = 50$ μm 时，从表观看，与时间之间已近乎 1 次方的关系。

应该指出，对于实际的钢铁材料来说，晶粒的长大比上述计算结果要慢

---

❶ 将 3 个球并排成一列，在另一个球从右侧撞击时，根据台球的原理左侧的那个球将飞出［如图 5.20(a) 所示］。在这个过程中，一次冲击中球移动的距离是 3 个球的间距，所以式（5.63）中的跳跃距离 λ 为 δ（=3 个原子间距）。

另外，对于随机晶界而言，可以认为穿过晶界的扩散和沿着晶界的扩散是同等的，而且认为穿过晶界的原子迁移的适应系数 $\kappa \approx 1$。

得多，关于这一现象的原因从下节开始进行考察。

5.5.2 溶质原子的拖曳作用

晶粒的长大速度，会因微量元素的固溶而得到非常显著的推迟。其原因是固溶的原子会偏析于晶界，因此当晶界被拖曳的时候，要额外消耗一些能量的缘故，这一现象被称之为“拖曳效应”（solute drag）。关于这一效应的严密的解析请参照文献［23～25］，这里仅就拖曳过程中偏析一直处于平衡数值的情况进行考察[26]。

(1) 偏析原子的停留时间和拖曳距离

现在来考察在A中固溶有微量X的α相的晶界移动。首先，关注溶剂原子A，当1个A原子从Ⅱ侧飞入晶界时，将有1个A′原子飞出晶界进入Ⅰ侧。由于这样的原子移动的反复进行，晶界Ⅰ/Ⅱ就向着与原子移动相反的方向迁移，其速度由式(5.74)表示。

$$v=\nu_A \cdot \delta \tag{5.74}$$

这里，ν_A（s^{-1}）是A原子的迁移频率。

另一方面，再来关注溶质原子X，Ⅱ测的X原子被晶界接收，不久又被送到Ⅰ侧中去［见图5.20(b)所示］。如果α相中X原子的原子分数为x^α，α相的摩尔体积为V^α，则单位体积中的X原子的摩尔数为x^α/V^α。单位时间里晶界接收到的X原子通量为$x^\alpha v/V^\alpha$（$mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$）。

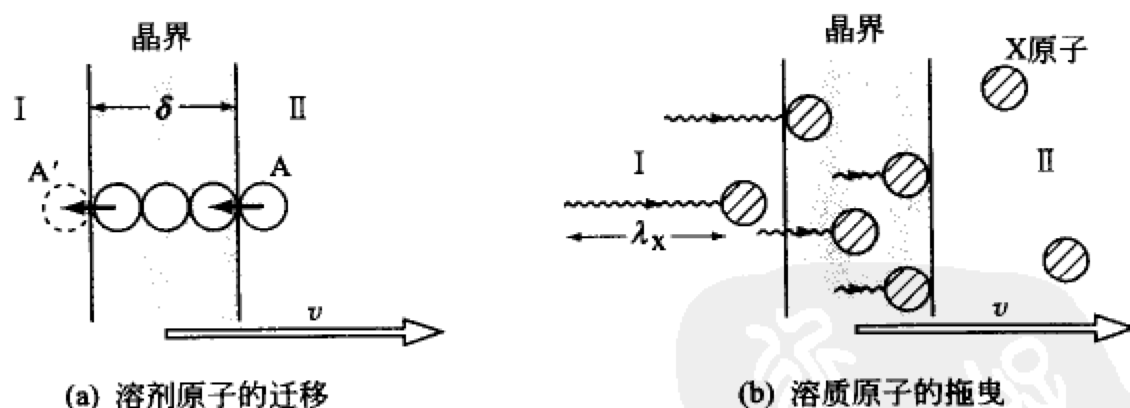


图5.20 在晶界移动时溶剂原子和溶质原子的迁移

另外，晶界的摩尔体积为V^{gb}，晶界中的X原子的摩尔分数为X^{gb}，这些X原子在晶界中的平均停留时间为τ_X，晶界中X原子的通量是$X^{gb}(\delta/\tau_X)/V^{gb}$。在稳态条件下，下面的关系式(5.75)成立，这时设$V^\alpha=V^{gb}$。

$$X^{gb}\left(\frac{\delta}{\tau_X}\right)=x^{\alpha}v \tag{5.75}$$

如果 X 原子的偏析能为 ΔE_X^{gb}，偏析系数为 $k_X^{gb}[=\exp(\Delta E_X^{gb}/RT)]$ 则根据麦克林偏析公式（5.34）可以得到下面的关系式（5.76）。

$$X^{gb}\approx\frac{k_X^{gb}x^{\alpha}}{1+k_X^{gb}x^{\alpha}} \tag{5.76}$$

整理上述的式（5.74）～式（5.76），可以得到下面的结果。

$$\left.\begin{aligned}&\text{停留时间} && \tau_X\approx\frac{k_X^{gb}\delta}{v}\\&\text{被拖曳距离} && \lambda_X\approx v\tau_X\approx k_X^{gb}\delta\\&\text{迁移频率} && \nu_X\approx\frac{1}{\tau_X}\approx\frac{\nu_A}{k_X^{gb}}\end{aligned}\right\} \tag{5.77}$$

例如，在 $\Delta E_X^{gb}=40\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$T=1000\ \text{K}$，$k_X^{gb}\approx120$ 时，晶界以 $v=0.01\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$的速度移动时，X 原子的停留时间 $\tau_X\approx9\ \text{s}$。被拖曳距离为$\lambda_X\approx0.09\ \mu\text{m}$。A 原子的迁移频率 $\nu_A\approx v/\delta\approx13\ \text{s}^{-1}$，而与此相对应的 X 原子的迁移频率 $\nu_X\approx0.1\ \text{s}^{-1}$。

(2) 因偏析引起的晶界迁移率下降

溶质原子偏析于晶界将引起晶界迁移率 M^{gb}下降的现象，如果参考一下串联电路的欧姆定律是会容易理解的。如图 5.21(b) 所示，将电阻率分别为 ρ_1、ρ_2 的电线 l_1、l_2 联成串联电路之后，其电流和电压的关系为

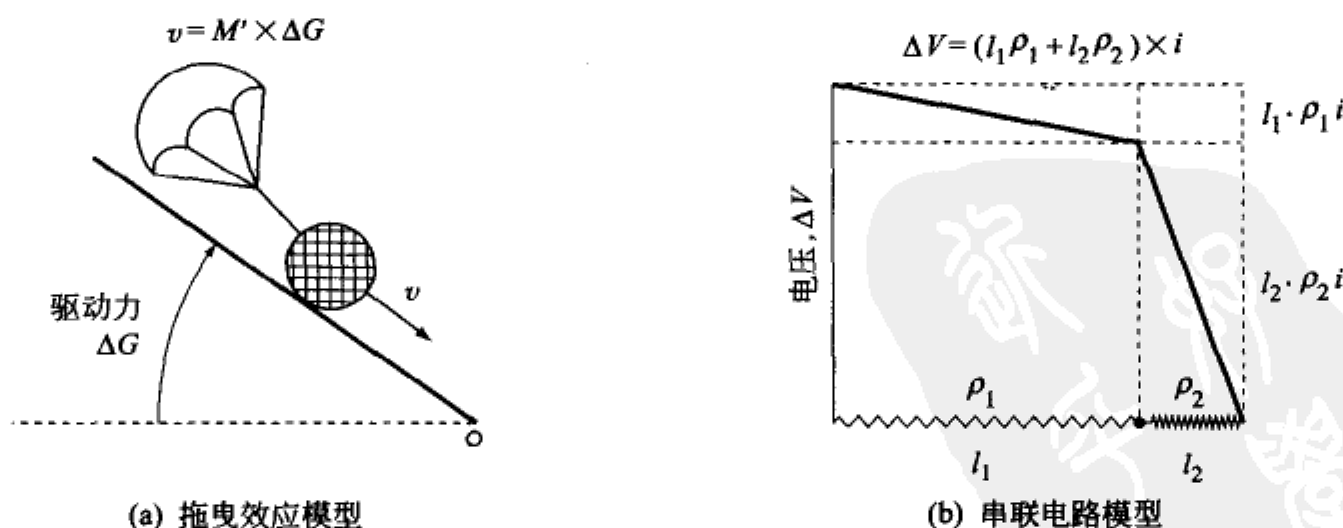


图 5.21 对晶界产生拖曳效应的模型
（拖曳效应使晶界的迁移率 M 减小）

$$\underset{[电流]}{i}=\underset{[电导率]}{\left(\frac{1}{l_1\rho_1+l_2\rho_2}\right)}\times\underset{[电压]}{\Delta V} \tag{5.78}$$

晶界移动也和电流一样，是一种传输现象，所以如果把 $i\leftrightarrow v$，$\rho\leftrightarrow 1/M^{gb}$，$\Delta V\leftrightarrow\Delta G$ 对应起来，晶界移动速度可以用式（5.79）表示。

$$v=\left[\frac{1}{(1-X^{gb})/M_A^{gb}+X^{gb}/M_{X/A}^{gb}}\right]\times\Delta G \tag{5.79}$$

这里，M_A^{gb} 是纯粹的 A 晶界迁移率，$M_{X/A}^{gb}$是 A-X 的晶界为 X 原子所覆盖时的晶界迁移率。可以认为这两个迁移率与构成晶界的 A 和 X 的迁移频率（ν_A 和 ν_X）成比例，所以由式（5.77）的最后一式可知

$$M_{X/A}^{gb}\approx\frac{M_A^{gb}}{k_X^{gb}} \tag{5.80}$$

总结以上所述，可以求出 A-X 系的 α 相的晶界迁移率如式（5.81）。

$$\begin{aligned}M_{A\text{-}X}^{gb}&=\frac{1}{(1-X^{gb})/M_A^{gb}+X^{gb}/M_{X/A}^{gb}}\\&\approx\left[\frac{1+k_X^{gb}x^{\alpha}}{1+(k_X^{gb})^2x^{\alpha}}\right]M_A^{gb}\end{aligned} \tag{5.81}$$

［例题 5.17］ 试推导偏析原子对纯铁的晶界能和迁移率的影响，并进一步讨论其对晶粒长大的拖曳效应。这时，与晶界相关的各种参数与［例题 5.16］中的数据完全相同。

［解］ Fe-X 系的晶界能和迁移率以及晶粒长大的表达式是可以通过由上述各式即式（5.41）、式（5.72）、式（5.73）和式（5.81）推导出下面的表达式［式（5.82)］。

$$\left.\begin{aligned}&\text{晶界能} && \sigma_{Fe\text{-}X}\approx\sigma_{Fe}-(\delta/V)RT\ln(1+k_X^{gb}x^{\alpha})\\&\text{晶界迁移率} && M_{Fe\text{-}X}^{gb}\approx\frac{D_{Fe}^{gb}}{\delta RT\,[1+(k_X^{gb})^2x^{\alpha}]}\\&\text{晶粒长大式} && \overline{R}^2-\overline{R}_0^2\approx(M_{Fe\text{-}X}^{gb}\cdot\sigma_{Fe\text{-}X}\cdot V)\ t\end{aligned}\right\} \tag{5.82}$$

如图 5.22 所示，在偏析能 $\Delta E_X^{gb}=40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$时，晶界能 $\sigma_{Fe\text{-}X}$ 近乎没有发生变化，但是迁移率 $M_{Fe\text{-}X}^{gb}$却发生了显著下降，其结果，便是晶粒的长大受到了显著地抑制。

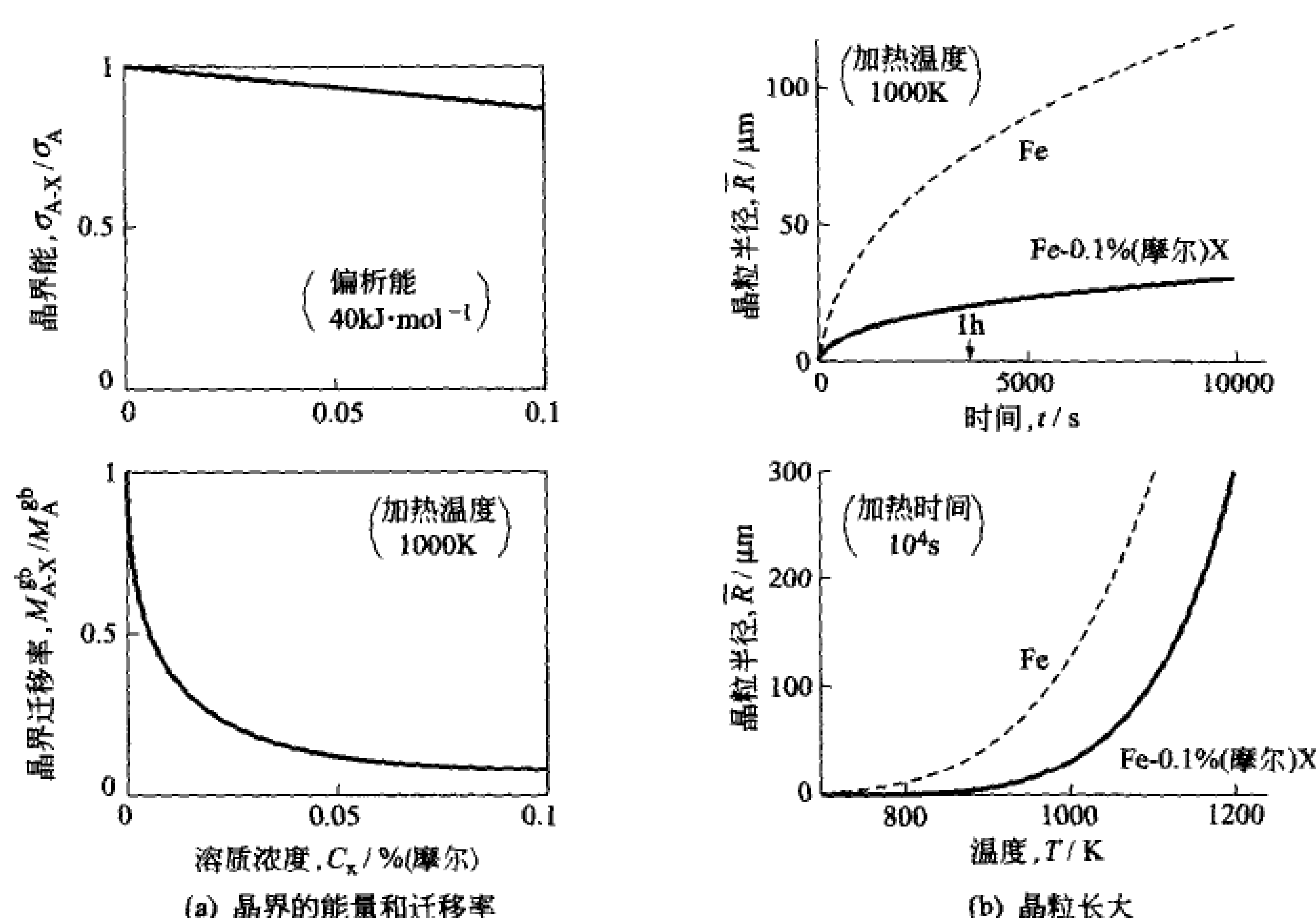


图 5.22　溶质原子对晶粒长大的拖曳效应的计算实例

5.5.3　弥散粒子的晶界钉扎作用

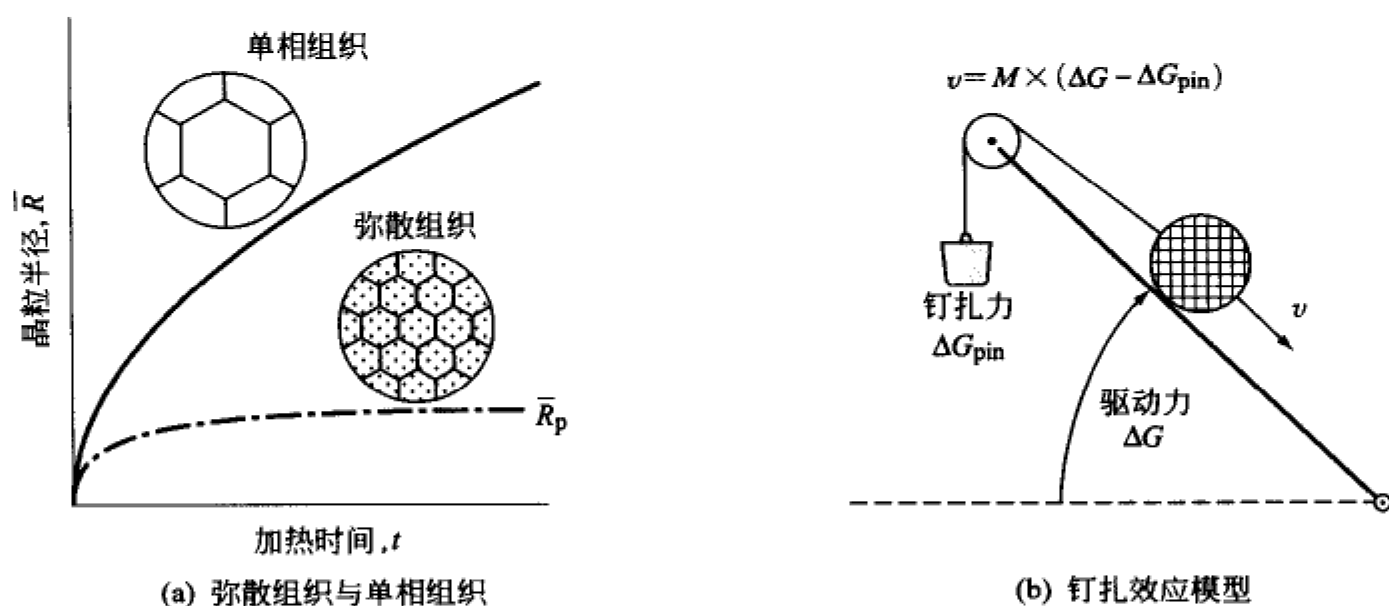
前节讨论的拖曳效应是基于溶质原子的晶界偏析所发生的现象，与此不同，下面将要讨论的钉扎效应是分散粒子的行为，实际上在 1920 年左右起就已经用 ThO_2 粒子的弥散分布实现了灯泡用钨丝寿命的长寿化[27]；用 AlN 粒子的弥散分布使钢铁材料晶粒明显细化[28]的技术也达到了实用化。但是，弥散粒子功效的解析却是相当滞后的事情，根据甄纳（C. Zener）的立意进行解析的斯密司（C. S. Smith，1948 年）的论文可以认为是这类研究的“开拓性”工作[29]（如图 5.23 所示）。

(1) 甄纳-斯密司的钉扎模型

如果半径为 $\bar{r}$ 的球状粒子被吸在晶界上，将产生一个顶角为 2θ 的圆锥形的凹陷区，使晶界的前进受到一个钉扎力（F_{pin}）。如果晶界能是 σ，这个力的数值将是

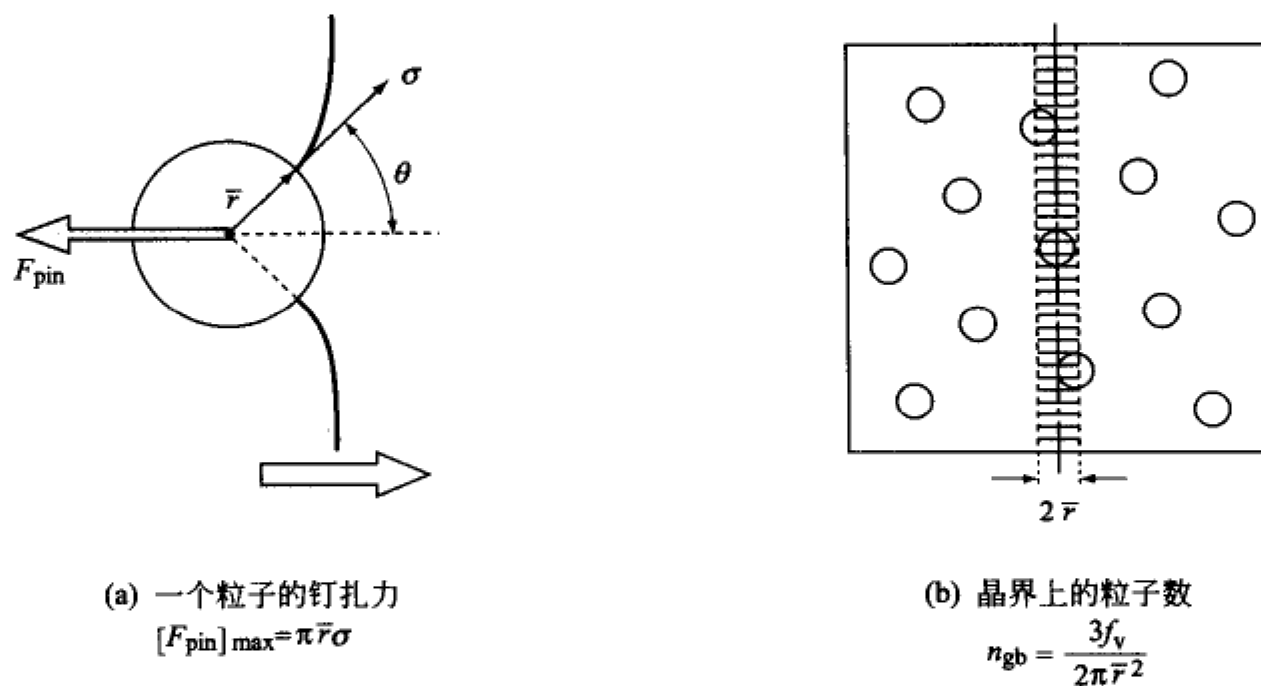
$$F_{pin}=2\pi\bar{r}\sigma\sin\theta\cdot\cos\theta=\pi\bar{r}\sigma\sin2\theta \tag{5.83}$$

在 $\theta=45°$时，其值为式（5.84）所示的最大值［如图 5.24(a) 所示］。



(a) 弥散组织与单相组织　　(b) 钉扎效应模型

图 5.23　由弥散粒子造成的晶粒长大停止
（钉扎效应减小了长大驱动力）



(a) 一个粒子的钉扎力 $[F_{pin}]_{max}=\pi\bar{r}\sigma$　　(b) 晶界上的粒子数 $n_{gb}=\frac{3f_V}{2\pi\bar{r}^2}$

图 5.24　甄纳-斯密司钉扎力和钉扎粒子数

$$[F_{pin}]_{max}=\pi\bar{r}\sigma \quad (\mathrm{J\cdot m^{-1}}) \tag{5.84}$$

下面，求出钉扎晶界的粒子数（n_{gb}）。为此需要知道单位体积中的粒子数（n_V），如果粒子的体积分数是 f_V，则 $n_V=f_V/(4\pi\bar{r}^3/3)$。

把这种组织随意地选一个平面剖开时，在剖面上的粒子数应该等于厚度为 $2\bar{r}$ 的薄层中的粒子数，因此，钉扎单位面积晶界的粒子的平均数，应该由式（5.85）来近似地表示。

$$n_{gb}\approx n_V\cdot 2\bar{r}\approx\frac{3}{2}\frac{f_V}{\pi\bar{r}^2} \quad (\mathrm{m^{-2}}) \tag{5.85}$$

如以上所分析的，每 1 mol 的钉扎能 ΔG_{pin} 应该是钉扎力的总量乘以摩尔体积，可以用式（5.86）表示。

钉扎能

$$\Delta G_{pin} \approx [F_{pin}]_{max} \cdot n_{gb} \cdot V = \frac{3}{2}\frac{\sigma V f_V}{\bar{r}} \quad (\mathrm{J \cdot mol^{-1}}) \tag{5.86}$$

另外，也正如吉布斯·汤姆孙公式所示，晶粒长大驱动力可表示成 $\Delta G = 2\sigma V/\bar{R}$。钉扎能与长大能相平衡的条件是 $\Delta G_{pin} = \Delta G$，因此，可以求出晶粒半径 $\bar{R}_P$ 与粒子半径 $\bar{r}$ 之间的关系式如下。

$$\bar{R}_P \approx \frac{4}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{f_V} \quad [\text{甄纳-斯密司钉扎晶粒半径,1948 年}] \tag{5.87}$$

（2）甄纳-斯密司模型的修正[30,31]

上述的钉扎晶粒半径 $\bar{R}_P$ 的数值与现实的晶粒尺寸相比，还是过大的。例如，弥散分布的粒子的体积分数 $f_V = 10^{-3}$，半径 $\bar{r} = 0.1\ \mu m$ 的条件下的晶粒半径，按式（5.87）的计算应该是 $\bar{R}_P \approx 130\ \mu m$ 左右［后文中的图 5.26(a) 中的标记·］，但与实用的高强度材料的晶粒半径相比还是大得太多了。

这种与实际的不一致是来源于式（5.85），即认为钉扎晶界的粒子数（n_{gb}）与随意选择的平面上的粒子数相等的关系式。在被钉扎的同时仍在移动的界面如图 5.25(a) 所示的样子，具有弓出起伏的形状。如果把弓出深度与分散粒子的领地半径 $\bar{\rho}$ 看成是同等级别的，也就是 $\bar{\rho} \approx \bar{r}/f_V^{1/3}$，那么，钉扎粒子数应该按式（5.88）这样来估算。

$$n'_{gb} \approx n_V \cdot \bar{\rho} \approx \frac{3}{4}\ \frac{f_V^{2/3}}{\pi \bar{r}^2} \quad (\mathrm{m^{-2}}) \tag{5.88}$$

这样一来，只要粒子数以外的因素不变的话，式（5.86）、式（5.87）可按下面的方式进行修正。

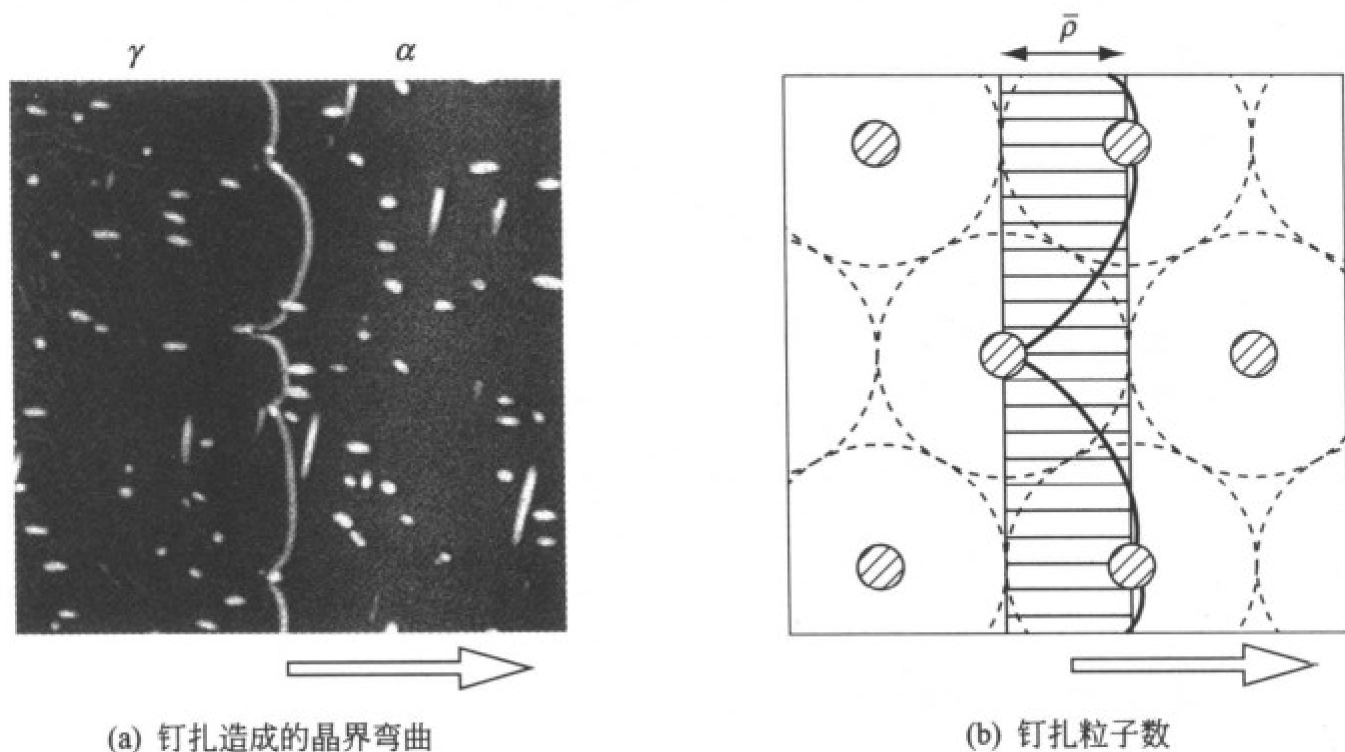
钉扎能

$$\Delta G'_{pin} \approx [F_{pin}]_{max} \cdot n'_{gb} \cdot V = \frac{3}{4}\ \frac{\sigma V f_V^{2/3}}{\bar{r}} \tag{5.89}$$

钉扎晶粒半径

$$\bar{R}'_P \approx \frac{8}{3} \cdot \frac{\bar{r}}{f_V^{2/3}} \tag{5.90}$$

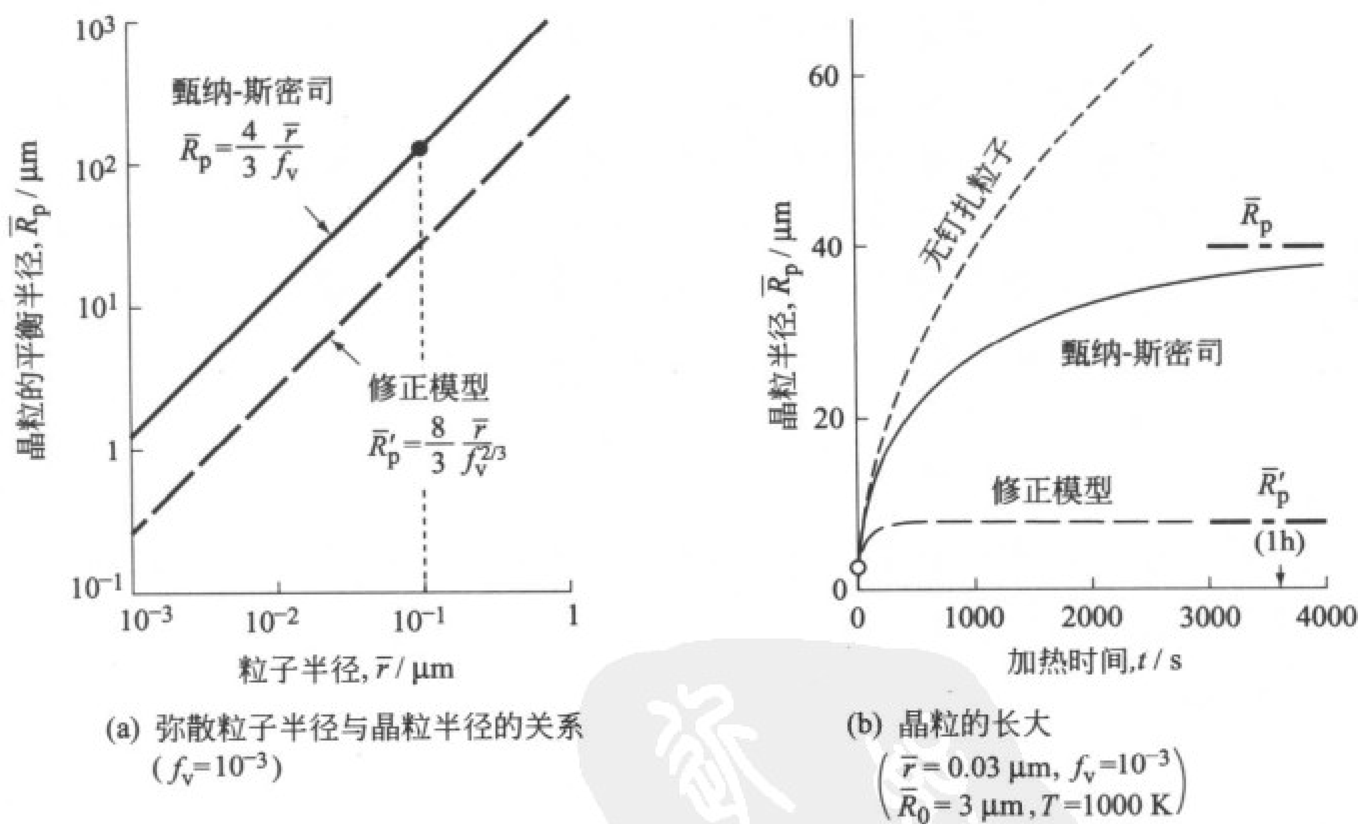
在图 5.26(a) 中给出了根据甄纳-斯密司公式（5.87）和修正式（5.88）计算的钉扎晶粒尺寸的对比。



(a) 钉扎造成的晶界弯曲　　(b) 钉扎粒子数

图 5.25　界面的起伏和钉扎粒子数

(a) Fe-Mo 合金渗碳（1123K）后得到 γ/α 界面；(b) 虚线的圆是分散粒子的“领地”



(a) 弥散粒子半径与晶粒半径的关系 ($f_v=10^{-3}$)　　(b) 晶粒的长大 ($\bar{r}=0.03$ μm, $f_v=10^{-3}$; $\bar{R}_0=3$ μm, $T=1000$ K)

图 5.26　弥散分布粒子对晶粒长大钉扎作用的计算实例

在本章的最后，分析一下考虑了钉扎效应后的晶粒长大例题。

[例题 5.18]　弥散分布细小粒子的多晶组织晶粒长大的近似公式如式 (5.91) 所示。

$$\frac{d\overline{R}}{dt}=M^{gb}_{多晶体}\times\left(\frac{2\sigma V}{\overline{R}}-\Delta G_{pin}\right) \tag{5.91}$$

试根据此式，计算在粒子的体积分数 $f_V=10^{-3}$，离子半径 $\overline{r}=0.03$ μm，加热前的初始半径 $\overline{R}_0=3$ μm，$T=1000$ K 的情况下的晶粒长大。而 $M^{gb}_{多晶体}$、σ、V 等参数与［例题 5.16］中的纯铁的数值相同。

［解］ 因为可以将钉扎能表示成 $\Delta G_{pjn}=2\sigma V/\overline{R}_P$，所以式（5.91）可以改写成下面式（5.92）的形式。

$$\frac{d\overline{R}}{dt}=a\cdot\left(\frac{1}{\overline{R}}-\frac{1}{\overline{R}_P}\right)，这里\ a=2\sigma VM^{gb}_{多晶体} \tag{5.92}$$

将式（5.92）积分，在 $t=0$ 和 $\overline{R}=\overline{R}_0$ 的情况下确定积分常数，可得式（5.93）。

$$\ln\left(\frac{\overline{R}_P-\overline{R}}{\overline{R}_P-\overline{R}_0}\right)+\frac{\overline{R}-\overline{R}_0}{\overline{R}_0}=-\frac{a}{(\overline{R}_P)^2}t \tag{5.93}$$

这里的晶粒平衡半径 $\overline{R}_P$，在应用甄纳·斯密司模型的时候，按 $\overline{R}_P=(4/3)\overline{r}/f_V$ 计算，在应用修正模型时，按 $\overline{R}'_P=(8/3)\overline{r}/f_V^{2/3}$ 计算。另外晶粒长大速度系数 a 在两个模型中都是 $a=2\sigma VM^{gb}_{多晶体}$，根据［例题 5.16］中给出的数值，可确定如下。

甄纳-斯密司模型　$\overline{R}_P=40\mu m$，$a=0.79\mu m^2\cdot s^{-1}$，

$a/(\overline{R}_P)^2=4.9\times10^{-4}s^{-1}$

修正模型　$\overline{R}'_P=8\mu m$，$a=0.79\mu m^2\cdot s^{-1}$，

$a/(\overline{R}'_P)^2=1.2\times10^{-2}s^{-1}$

应用以上数据计算的结果被表示在图 5.26(b) 中。

参考文献

(1) R. A. Swalin：*Thermodynamics of Solids*，John Wiley and Sons，(1962)，篠崎 襄ら共訳：固体の熱力学，コロナ社，(1965).

(2) L. E. Murr：*Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*，Addison-Wesley Publ. Co，(1975).

(3) W. D. Kingery，H. K. Bowen and D. R. Uhlmann：*Introduction to Ceramics*，John Wiley and Sons，(1976).

(4) 桜井俊男，玉井康勝：応用界面化学，朝倉書店，(1967).

(5) R. Becker：Ann. Phys.，**32** (1938)，128.

(6) J. D. Livingston and H. E. Cline：Trans. Met. Soc. AIME.，**245** (1969)，351.

(7) N. B. Hannary: *Solid State Chemistry*, Prentice-Hall, (1967); 井口洋夫ら共訳: 固体の化学, 培風館, (1971), 232.

(8) D. McLean: *Grain Boundaries in Metals*, Oxford Univ. Press, (1957).

(9) M. Hillert: *Lectures on the theory of Phase Transformations*, Ed. H. I. Aaronson, AIME, (1975), 36-44.

(10) M. Hillert: *Phase Equilibria*, *Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge Univ. Press, (1998), 392.

(11) M. P. Seah and E. D. Hondros: Proc, Roy. Soc., **335** (1973), 191.

(12) E. D. Hondros and M. P. Seah: Int. Met. Rev., **22** (1977), 262.

(13) E. D. Hondros and M. P. Seah: Metall. Trans., **8A** (1977), 1363.

(14) T. Nishizawa: ISIJ Int., **40** (2000), 1269.

(15) K. A. Jackson: Liquid Metals and Solidification, ASM, (1958). *Kinetic Processes*, Wiley-VCH, (2004), 283-309.

(16) J. D. Hunt and K. A. Jackson: Trans. Met. Soc. AIME., **236** (1966), 843.

(17) 大川章哉: 結晶成長, 裳華房, (1977).

(18) B. Chalmers: *Principles of Solidification*, John Wiley and Sons, (1964); 岡本平, 鈴木章共訳: 金属の凝固, 丸善, (1971), 108.

(19) M. Hillert: Acta Metall., **13** (1965), 227.

(20) C. S. Pande: Acta Metall., **35** (1987), 2671.

(21) J. E. Burke and D. Turnbull: *Recrystallization and Grain Growth*, Progress in Metal Physics 3, Ed. B. Chalmers, Pergamon, (1952), 220-292.

(22) P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw Hill. (1963), 171; 笛木和雄, 北澤宏一共訳: 固体内の拡散, コロナ社, (1976), 190.

(23) K. Lücke and K. Detert: Acta Metall., **5** (1957), 628.

(24) J. W. Cahn: Acta Metall., **10** (1962), 789.

(25) M. Hillert: Metall. Trans., **6A** (1975), 5.

(26) T. Nishizawa: Mater. Trans., **42** (2001), 2027.

(27) Z. Jeffries and R. S. Archer: *The Science of Metals*, New York, (1924).

(28) L. S. Darken, R. P. Smith and F. W. Filer: Trans. AIME., **191** (1951), 1174.

(29) C. Zener, quoted by C. S. Smith: Trans. Met. Soc. AIME., **175** (1948), 15.

(30) F. J. Humphreys and M. Hatherly: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, Elsevier Science, (1995), 73-83.

(31) T. Nishizawa, I. Ohnuma and K. Ishida: Mater. Trans., JIM, **38** (1997), 950.

演 练 习 题

5.1 为了把相对密度不同的两种液体制作成微细的混合体（乳胶），要

在无重力的装置内进行激烈的搅拌，但是，搅拌停止后，却变成了如图5.27(c) 所示那样的“蛋黄状”。试说明其原因，并探讨一下防止对策。

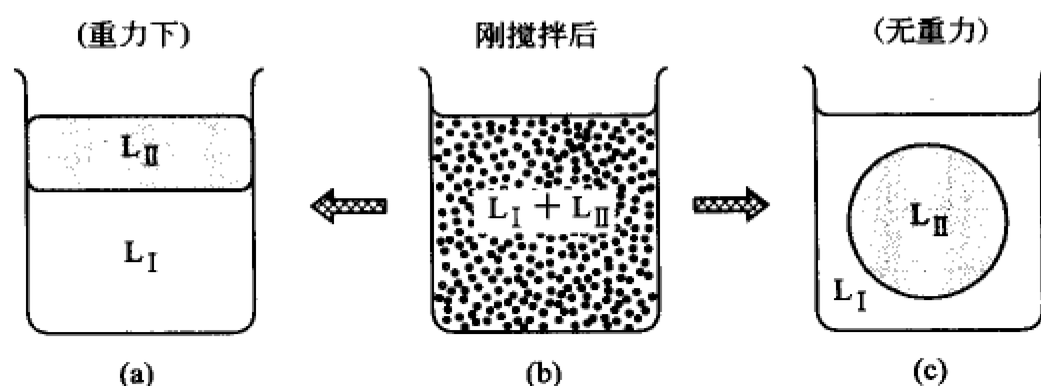


图 5.27　无重力条件下的胶体实验

5.2　试求出图 5.28 中所示各种形状微粒子在内部所产生的压力。这里假设表面张力 σ 是相等的。

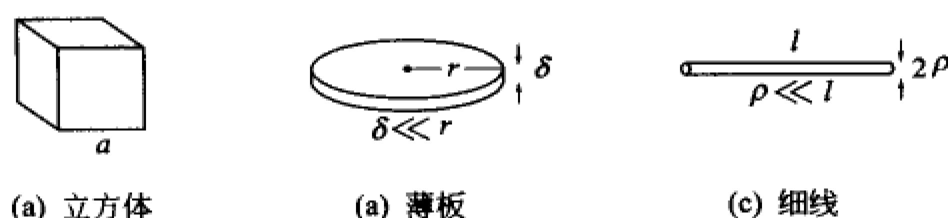


图 5.28　微粒子内的压力如何

答案：(a) $\Delta P=4\sigma/a$，(b) $\Delta P=2\sigma/\delta$，(c) $\Delta P=2\sigma/\rho$

5.3　在半径 $r=0.1$ mm 的纯 Cu 丝上吊一重物，并在高温下保温。这时能维持 Cu 丝既不伸长也不缩短的平衡荷重 $w_0=5.5\times10^{-5}$ kg。试通过这个实验值推测纯 Cu 的表面能。这个方法也因此被称作零蠕变法。

解答：当圆棒的长度伸长一个数值 Δl 时，半径将变细一个 Δr 值，而且 $\Delta r=-(r/2l)\Delta l$，这时表面积的变化 $\Delta A=\pi r\Delta l$，因此重力和表面张力的平衡式为 $w_0(\text{kg})=w_0\times9.807(\text{J}\cdot\text{m}^{-1})=\pi r\sigma(\text{J}\cdot\text{m}^{-1})$，可推出表面张力$\sigma=1.7\ \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$。

5.4　在很多情况下微观组织的形态都服从“界面能总量最小”原理。试就下面的各种微观组织的稳定条件进行考察（如图 5.29 所示）。

(a) 试证明将平面用同样面积的三角、正方、六角单元分割时的边界总长的比值为 $L_3:L_4:L_6=1.14:1:0.93$。

(b) 将平面等分割成为同一面积的 n 个单元的组织，与分割成为不同面积的 n 个单元的组织相比，哪一个更稳定?

(c) $\alpha+\beta$ 两相混合组织的两相体积分数分别为 f_α 和 f_β，晶粒的平均半径分别为 $\overline{R}_\alpha$ 和 $\overline{R}_\beta$，试证明当存在如下关系时，组织是最稳定的。

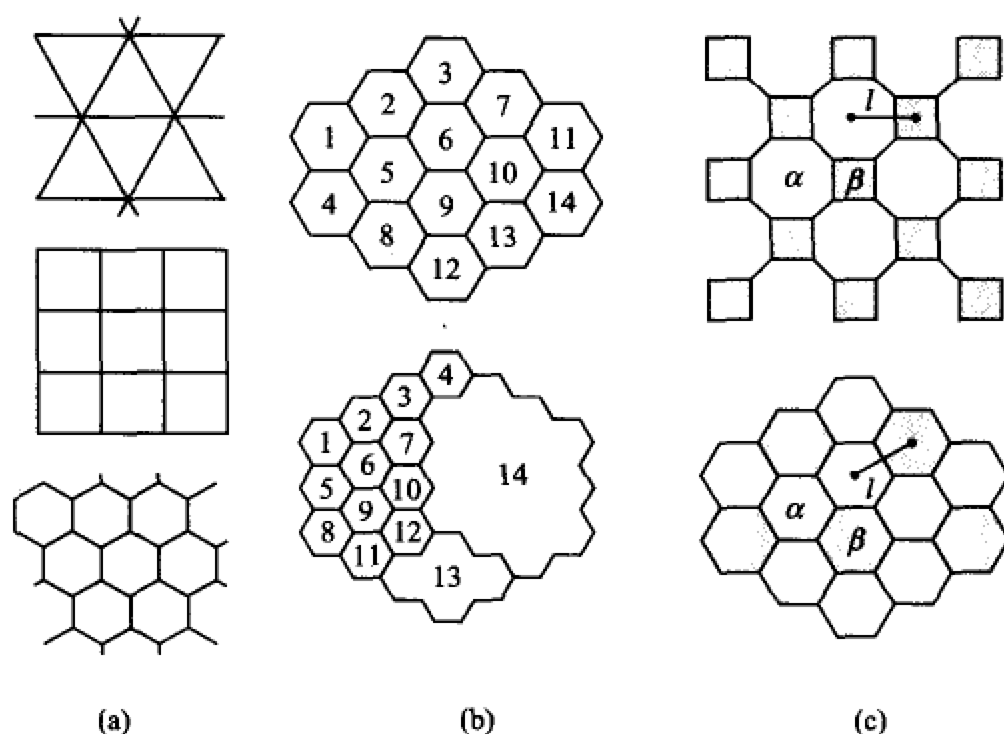


图 5.29 (a) 三角、正方、六角形单元组织划分法中哪一个是最稳定的；
(b) 均等单元和不均等单元的组织哪一个更稳定；
(c) 两相混合组织的组成相的稳定尺寸比 ($\overline{R}_\alpha : \overline{R}_\beta$) 应该如何

$$\frac{\overline{R}_\alpha}{\sqrt{f_\alpha}}=\frac{\overline{R}_\beta}{\sqrt{f_\beta}}$$

提示：(b) 和 (c) 可以认为是有条件极值问题，能够使用拉格朗奇不定乘子法解出上面的结果。

(b) 的附带条件是：总面积 $A=\sum_{i=1}^{n}\pi R_i^2$ 一定，而边界总长度 $L=(1/2)\sum_{i=1}^{n}2\pi R_i$ 为极小。

拉格朗奇公式 $\partial L/\partial R_i=\lambda(\partial A/\partial R_i)\rightarrow R_i=1/2\lambda$，所以等径组织最稳定。

(c) 两相混合组织的特征是两相为同晶位，即相互占据对方的晶界位置。因此，附带条件是相间距离 $l=\overline{R}_\alpha+\overline{R}_\beta$ 为一定时，α/β 界面和晶界总面积 A 为极小，即

$$A=\frac{1}{2}(4\pi\overline{R}_\alpha^2\cdot n_\alpha+4\pi\overline{R}_\beta^2\cdot n_\beta)=\frac{3}{2}V[(f_\alpha/\overline{R}_\alpha)+(f_\beta/\overline{R}_\beta)]$$

为极小。

拉格朗奇公式 $\left.\begin{array}{l}\dfrac{\partial A}{\partial\overline{R}_\alpha}=\lambda\dfrac{\partial l}{\partial\overline{R}_\alpha}\\ \dfrac{\partial A}{\partial\overline{R}_\beta}=\lambda\dfrac{\partial l}{\partial\overline{R}_\beta}\end{array}\right\}\Rightarrow\dfrac{\overline{R}_\alpha}{\sqrt{f_\alpha}}=\dfrac{\overline{R}_\beta}{\sqrt{f_\beta}}$

备忘之页（5）

透明氧化铝的烧结

冰是透明的，但雪人却是不透明的，这是为什么呢？其原因显然是由于雪人晶体的间隙处存在无数被封闭的气泡，因而入射光被漫散掉的缘故（见图 5）。

把这些气泡取出去是一个难题，当然把它重新熔化，赶出气体之后，再缓慢凝固下来，也可以算是一个方法。

陶瓷烧结体通常都是不透明的。但是，通用电气（GE）公司的柯波勒（R. L. Coble，1962 年）在 Al_2O_3 粉末中加入 0.5%左右的 MgO 微粉，对烧结过程中的晶粒长大进行钉扎，气体组元（O，N 等）则通过晶界扩散去除，开发出了一种有划时代意义的新技术。这种技术不仅用在了 Al_2O_3 上，而且也已推广到 ZrO_2 以及 SIALON（Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3）和 GaAs 等透明烧结体的制作上（见图 5）。

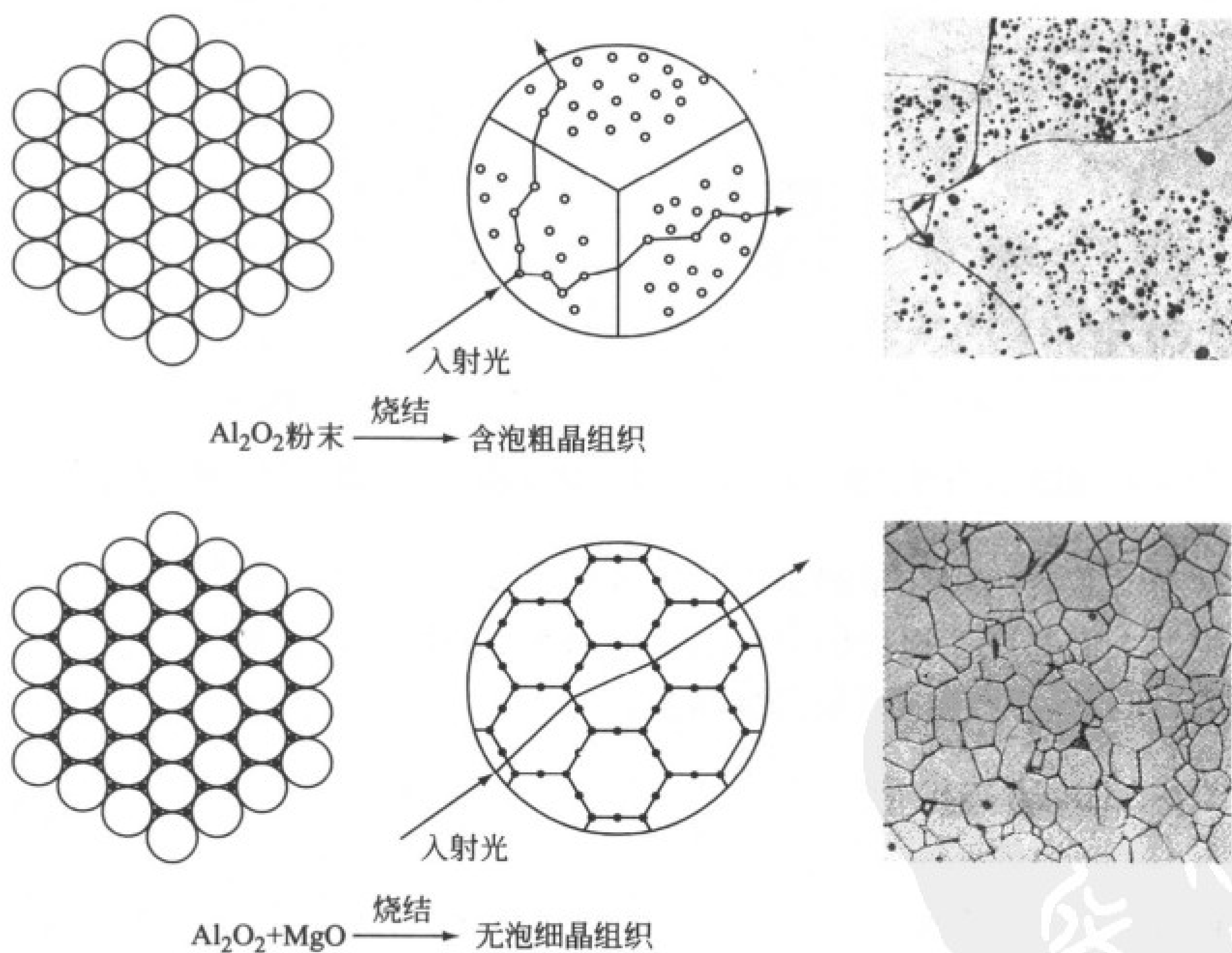


图 5　由晶界钉扎所造成的无孔隙晶体的制备

6 扩散的热力学

如果将红墨水（B）极缓慢地滴在水（A）的表面上，然后追踪一个特定的B分子的话，会看到它忽左忽右、忽上忽下，做着完全无规则的往复运动。但是，B分子集团的运动绝不是无规则的，B分子的存在区域将以与时间 t 的1/2次方的关系在不断扩大，最终，水的全体都会变成均匀的红墨水颜色。前者的单个分子的移动被称作布朗运动，后者的集团的移动被称作“扩散”，并可依据扩散系数 D 来探讨这一移动的速度（如图6.1所示）。

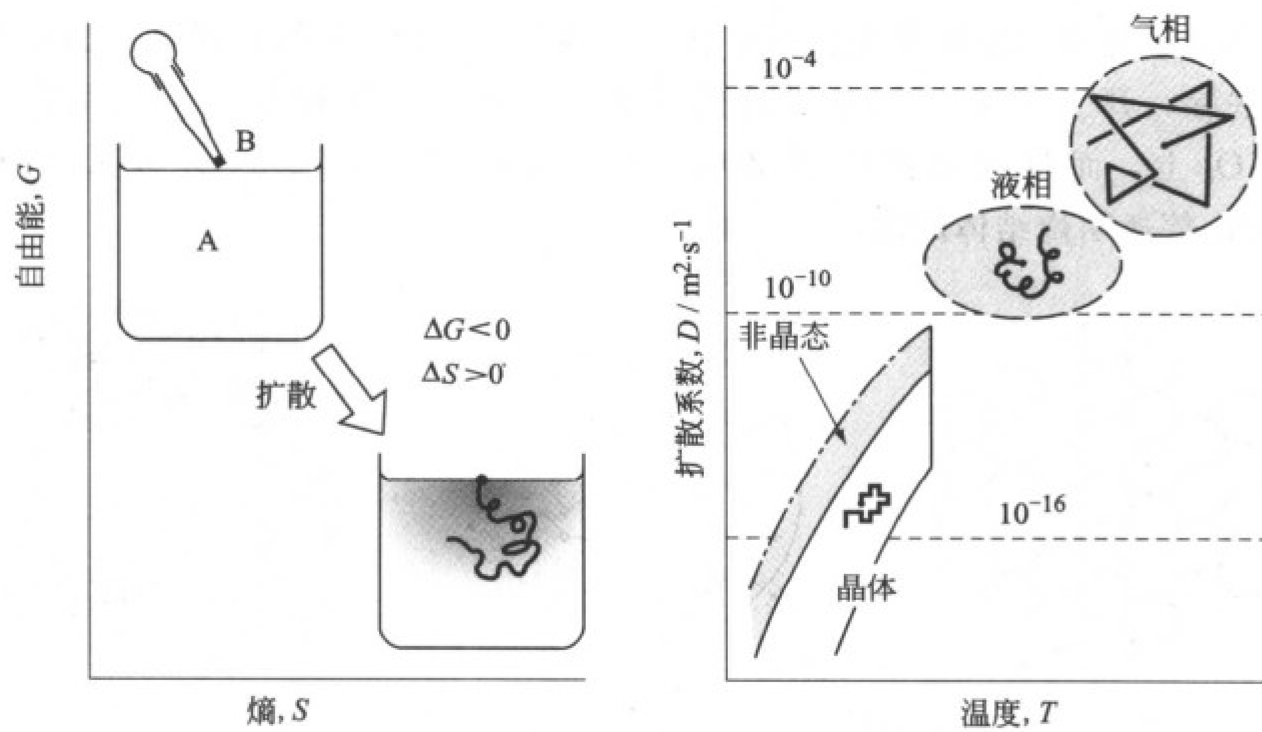


图6.1　布朗运动与扩散（两者均为基于原子或分子热振动的一种迁移现象）

材料的微观组织几乎都是通过扩散而生成的，因此，如果说参与材料科学之旅的人们都应该携带的必需品是相图（＝地图）和扩散系数表（＝列车时刻表）的话，应该不算是言过其实。

6.1 布朗运动与扩散

6.1.1 无规行走模型

英国的植物学家布朗（R. Brown）在1827年发现了浮游于水中的花粉的无规则往复运动，通向后来麦克斯韦等建立起来的分子运动论的端绪便从此开始了。为了理解这种布朗运动，先来复习一下“无规行走模型”（也称

“醉步模型”)。

[例题 6.1] 迷失方向的醉汉在走过 n 步之后可能只会移动一个 z 的距离，试求解出现这样距离的概率。这时，假设醉汉只走在一条直线上，每步的方向或+或−，而步长为 λ。

[解] 在 n 回的行走中，假设向+方向走了 n_+ 步，向−方向走了 n_- 步。那么，发生这种组合的行走事件的概率如下。

$$P(n_+, n_-) = \frac{n!}{n_+!n_-!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \tag{6.1}$$

由于离开出发点的距离为 $z=(n_+ - n_-)\cdot\lambda$，而且 $n=(n_+ + n_-)$，所以，n、n_+ 和 n_- 与 z 之间存在如下的关系。

$$n_+ = \frac{1}{2}\left(n + \frac{z}{\lambda}\right)$$

$$n_- = \frac{1}{2}\left(n - \frac{z}{\lambda}\right) \tag{6.2}$$

另外，由于每增加一个 n_+，z 将增加 2λ，所以 n_+ 的单位长度是 2λ，因此题目中的“走过 n 步之后移动距离 z 的概率”应该能由式（6.3）求得。

$$P(n,z) = \frac{1}{2\lambda} \cdot P(n_+, n_-) = \frac{1}{2\lambda} \cdot \frac{n!}{\left(\frac{n+z/\lambda}{2}\right)!\left(\frac{n-z/\lambda}{2}\right)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n \tag{6.3}$$

图 6.2(a) 中给出了在 $n=10$ 和 $n=90$ 时利用式（6.3）所求得的计算值。

为了将上述的“无规行走”改换成布朗运动，考虑到行走步数将是一个极大的数字，所以可以使用斯特令（Sterling）近似，即

$$\ln n! \approx n\ln n - n + \ln(2\pi n)^{1/2}$$

将式（6.3）改写之后，可以得到一个与在误差分析中已经熟悉了的正规分布函数形式相同的公式如下[1]。

---

[1] 在多数情况下，将斯特令近似写成如下的形式也就足够了，即 $\ln n! \approx n\ln n - n$，但是，如果在这里使用此公式时，式（6.4）将变成 $P(n,z) \approx \exp(-z^2/2n\lambda^2)$，这样，会出现 $z=0$ 时 $P=1$ 的不合理情况。为了避免这个错误，需要提高公式的精度，将第 3 项也就是 $\ln(2\pi n)^{1/2}$ 附加上去才能得到式（6.4）的正确的结果。另外由式（6.4）求扩散距离的时候使用了下面的定积分公式：

$$\int_{-\infty}^{\infty} y^2 \exp(-\beta^2 y^2)\,\mathrm{d}y = \sqrt{\pi}/2\beta^3$$

$$P(n,z)\approx\frac{1}{\sqrt{2\pi n\lambda^2}}\cdot\exp\left(-\frac{z^2}{2n\lambda^2}\right) \tag{6.4}$$

根据式（6.4）可以进一步求出因布朗运动所导致的迁移距离（扩散距离）如式（6.5）。

$$\bar{z}=(\bar{z}^2)^{1/2}=\left[\int_{-\infty}^{\infty}z^2\cdot P(n,z)\mathrm{d}z\right]^{1/2}=\sqrt{n}\cdot\lambda \tag{6.5}$$

图 6.2(a) 中的双向箭头（↔）分别表示了 $n=10$ 和 $n=90$ 时的扩散距离 $\bar{z}$。

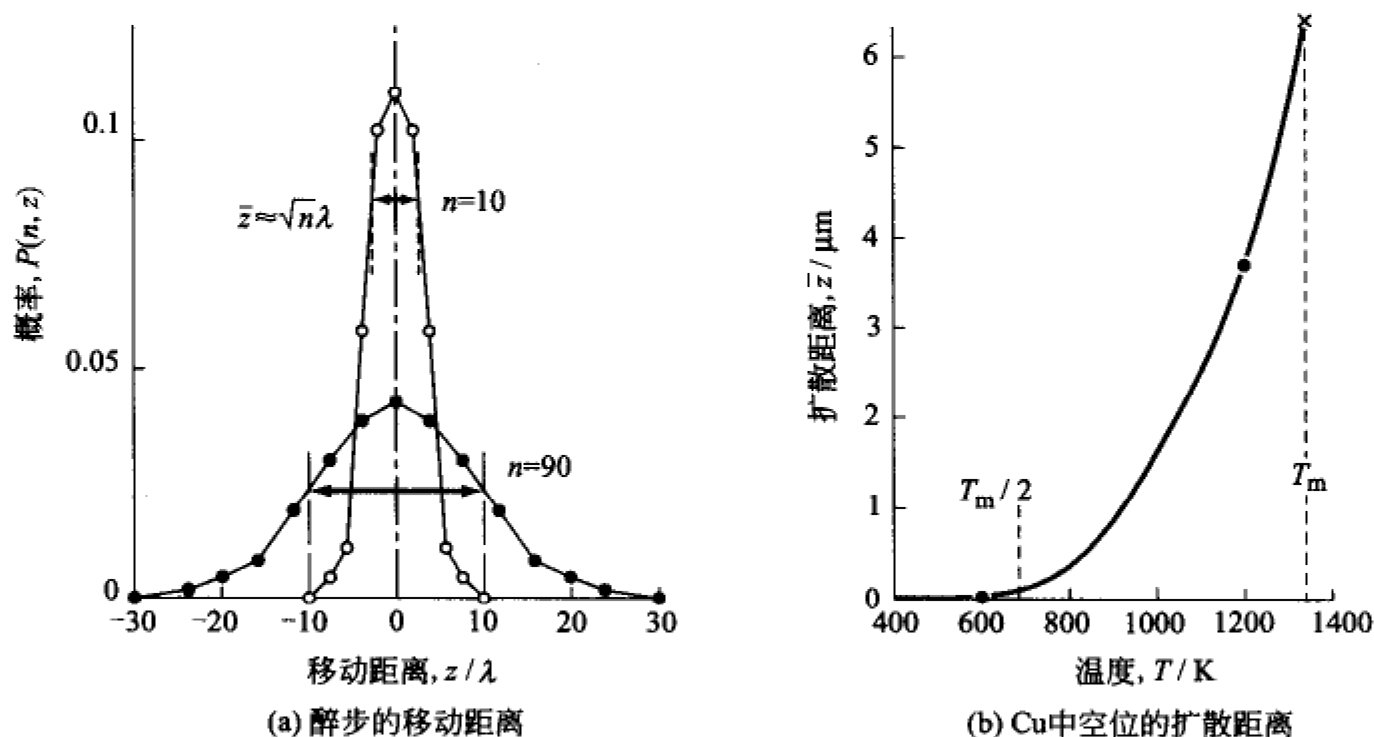


图 6.2 布朗运动和扩散距离（扩散距离 $\bar{z}$ 与步数 n 的 1/2 次方成比例）

6.1.2 关于布朗运动的爱因斯坦表达式

爱因斯坦对布朗运动进行了统计热力学方法的解析，获得了关于平均扩散距离的下面形式的表达式（6.6）。

$$\bar{z}\approx\sqrt{2Dt}\ [\text{爱因斯坦公式，1905 年}] \tag{6.6}$$

这里，D 是扩散系数，t 是扩散时间。

将式（6.6）与前面的无规行走模型的平均迁移距离［式（6.5）］加以对比，可以知道各个参数之间的相互关系。

$$2Dt=n\lambda^2 \tag{6.7}$$

此外，在一维无规行走模型中，朝＋方向步行的平均频率为 $\nu_+=n/2t$，

所以式（6.7）也可以表示成下面的形式。

$$D=\left(\frac{n}{2t}\right)\lambda^2=\nu_+\cdot\lambda^2 \tag{6.8}$$

对于理解扩散系数的内容来说，这是一个十分重要的关系式。

［**例题 6.2**］ 晶体中的空位（即空着的晶格结点）由于周围原子的热振动而跃迁，产生三维的布朗运动。试推算纯铜中的空位在 1 s 时间内的扩散距离。这时，假定原子间的距离 $\lambda=0.256$ nm；移动到最近邻晶格结点上的激活能为 1.0 eV(＝96.5 kJ·mol^{-1})；热振动频率 $\nu_0=10^{13}$ s^{-1}。

［**解**］ 三维布朗运动的迁移频率 ν_+ 可以近似地通过晶体的热振动频率 ν_0、在 $+z$ 方向上的振动分量（1/6）以及越过激活能垒的概率的乘积来计算。这样，空位的扩散系数 D_V 便可以利用式（6.8）作如下预测。

$$D_V\approx\frac{1}{6}\times10^{13}\cdot\exp\left(-\frac{96500}{RT}\right)\times(0.256\times10^{-9})^2 \quad (\mathrm{m^2\cdot s^{-1}})$$

$$D_V\approx4.3\times10^{-16} \quad (T=600\ \mathrm{K})$$

$$D_V\approx6.9\times10^{-12} \quad (T=1200\ \mathrm{K})$$

$$D_V\approx2.1\times10^{-11} \quad (T=T_m=1356\ \mathrm{K})$$

因此，根据爱因斯坦公式［式（6.6）］1 s 时间内的扩散距离可以求得如下。

$$\bar{z}=\sqrt{2D_V}\approx0.03\mu\mathrm{m}\ (600\ \mathrm{K})$$

$$\bar{z}=\sqrt{2D_V}\approx3.7\mu\mathrm{m}\ (1200\ \mathrm{K})$$

$$\bar{z}=\sqrt{2D_V}\approx6.5\mu\mathrm{m}\ (1356\ \mathrm{K})$$

如图 6.2(b) 所示，在熔点小于 T_m 的 1/2 的温度下，空位的布朗运动是十分微小的，而在接近熔点的温度时，1 s 内的扩散距离可以达到 6.5 μm 左右，这大约相当于 25000 个原子间距。

另外，空位的形成速率也随温度的提高而急剧增加，在熔点附近能够达到每 10000 个原子就产生 1 个空位的比例（参照［例题 2.9］)。正是由于这些原因，将发生后面所述的“空位机制扩散”。

6.2 菲克扩散定律

6.2.1 第 1 定律和第 2 定律[1]

扩散现象的定量分析是由一位德国医学家菲克（A. Fick）创始的。他

使用了在一个大的容器上安装一个细管的实验装置［如图 6.3(a) 所示］，测得了在稳态条件下食盐水溶液中 NaCl 的扩散通量 J 与浓度梯度成比例的现象，提出了下面的公式（6.9）。

［通量］［扩散系数］×［浓度梯度］

$$J = -D \cdot (dc/dz) \quad \text{［菲克第 1 定律，1855 年］} \tag{6.9}$$

这里的通量是指单位时间内通过单位面积的溶质量，其单位用 $(mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1})$ 表示。另一方面，浓度梯度是浓度 $(mol \cdot m^{-3})$ 在单位长度上的变化，其单位为 $mol \cdot m^{-4}$，这样一来，扩散系数的单位便是 $m^2 \cdot s^{-1}$。

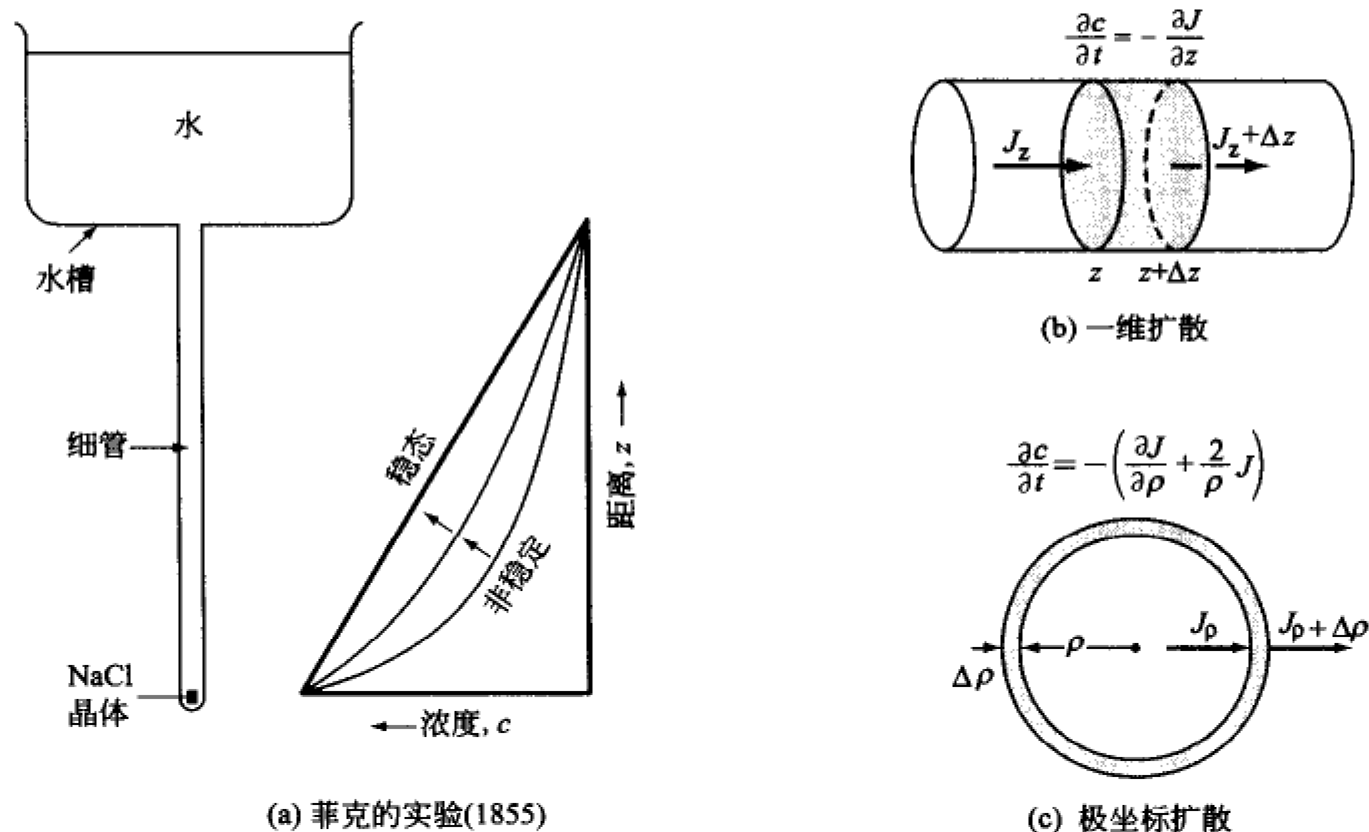


图 6.3 菲克的扩散实验和第 2 定律的导出
（大水槽是为了确立上端的边界条件为 $c \approx 0$，细管是为了防止对流的发生，浓度是用测定相对密度的方法换算出来的）

菲克更进一步对非稳态下的扩散现象进行了考察，并提出了表达式（6.10）。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{［菲克第 2 定律］} \tag{6.10}$$

这个第 2 定律可以从第 1 定律按下述方法推导出来。

关注截面积刚好为 1 个单位的圆棒中的一个长度为 Δz 的区域，把由左侧流入的溶质的通量作为 J_z；从右侧流出的通量作为 $J_{z+\Delta z}$［如图 6.3(b) 所示］。而 J_z 和 $J_{z+\Delta z}$ 的差值与长度为 Δz 的圆柱中溶质浓度随时间的变

化 $(\partial c/\partial t)(\mathrm{mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}})$ 之间存在着如下的关系。

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)\cdot \Delta z = J_z - J_{z+\Delta z}$$

$$\approx J_z - \left(J_z + \frac{\partial J_z}{\partial z}\cdot \Delta z\right)$$

$$= -\left(\frac{\partial J}{\partial z}\right)\cdot \Delta z \qquad (6.11)$$

即使是在非稳态扩散的情况下，在某一特定的位置上，某一瞬间的扩散通量也是可以用式（6.9）表示的，所以由式（6.11）可以获得第 2 定律如下。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \text{［只限于 } D \text{ 为常数时］} \qquad (6.12)$$

［例题 6.3］ 在分析球状的第 2 相粒子长大或溶解时的扩散现象时，有必要在极坐标系中进行扩散通量的分析。试证明此时扩散定律可以写成式（6.13）的形式。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial c}{\partial \rho}\right) \quad \text{［极坐标系的菲克第 2 定律］} \qquad (6.13)$$

［解］ 设想一个离极坐标中心的距离为 ρ 的厚度为 $\Delta\rho$ 的球壳［图 6.13(c)］。从这个球壳的内侧流入球壳的通量为 J_ρ，而流出至外侧的通量为 $J_{\rho+\Delta\rho}$，这时球壳中的溶质浓度的变化可用下式表示。

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)\cdot 4\pi\rho^2 \cdot \Delta\rho = J_\rho \cdot 4\pi\rho^2 - J_{\rho+\Delta\rho}\cdot 4\pi(\rho+\Delta\rho)^2$$

$$\approx -\left(\frac{\partial J}{\partial \rho} + 2\frac{J}{\rho}\right)\cdot 4\pi\rho^2 \cdot \Delta\rho \qquad (6.14)$$

将式（6.14）加以整理，可以导出如式（6.15）所示的题目中的式（6.13）。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{\partial J}{\partial \rho} + 2\frac{J}{\rho}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial \rho}\left(D\frac{\partial c}{\partial \rho}\right) + D\frac{2}{\rho}\left(\frac{\partial c}{\partial \rho}\right)$$

$$\left[= D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\partial c}{\partial \rho}\right)\right] \quad \text{［只限于 } D \text{ 为常数时］} \qquad (6.15)$$

另外，如果改用变量 $u(=c\rho)$，这时$\partial u/\partial t=\rho(\partial c/\partial t)$，而且$\partial u/\partial\rho=c+\rho(\partial c/\partial\rho)$，$\partial^2u/\partial\rho^2=2(\partial c/\partial\rho)+\rho(\partial^2c/\partial\rho^2)$，这样一来，式（6.13）便可以写成下面的形式。

$$\frac{\partial u}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 u}{\partial\rho^2}\right)\quad[u=c\rho]\tag{6.16}$$

这样，便与一维扩散方程的形式完全一致了。

6.2.2 扩散定律的解析实例

［例题 6.4］ 试证明，将连续互溶的两个组元 A、B 焊合起来，如果扩散系数与溶体成分无关，互扩散所造成的溶质浓度分布可以用式（6.17）来表示。

$$x_B=\frac{1}{2}\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]\tag{6.17}$$

这里 x_B 是 B 组元的摩尔分数，erf 是误差函数的符号，由式（6.18）定义。

$$\mathrm{erf}(\zeta)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\zeta\exp(-\zeta^2)\mathrm{d}\zeta\tag{6.18}$$

［解］ 式（6.17）其实可以通过各种方法来获得，这里说明的是使用无量纲变量 $\zeta=\frac{z}{2\sqrt{Dt}}$，将菲克第 2 定律变换成常微分方程的方法。

$\zeta=\frac{z}{2\sqrt{Dt}}$对 t 和 z 的偏微分是$\frac{\partial\zeta}{\partial t}=-\frac{\zeta}{2t}$和$\frac{\partial\zeta}{\partial z}=\frac{1}{2\sqrt{Dt}}$，所以浓度 x_B 对 t 和 z 的偏微分是

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial x_B}{\partial t}&=\left(\frac{\mathrm{d}x_B}{\mathrm{d}\zeta}\right)\frac{\partial\zeta}{\partial t}=-\left(\frac{\mathrm{d}x_B}{\mathrm{d}\zeta}\right)\frac{\zeta}{2t}\\\frac{\partial x_B}{\partial z}&=\left(\frac{\mathrm{d}x_B}{\mathrm{d}\zeta}\right)\frac{\partial\zeta}{\partial z}=\left(\frac{\mathrm{d}x_B}{\mathrm{d}\zeta}\right)\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\\\frac{\partial^2x_B}{\partial z^2}&=\left(\frac{\mathrm{d}^2x_B}{\mathrm{d}\zeta^2}\right)\frac{1}{4Dt}\end{aligned}\right\}\tag{6.19}$$

因此，菲克第 2 定律可以按下面所示，改写成常微分方程。

$$\frac{\partial x_B}{\partial t}=D\frac{\partial^2x_B}{\partial z^2}\quad\Rightarrow\quad\frac{\mathrm{d}^2x_B}{\mathrm{d}\zeta^2}+2\zeta\frac{\mathrm{d}x_B}{\mathrm{d}\zeta}=0\tag{6.20}$$

将式（6.20）进行两次积分的结果如下。

第 1 次积分结果　　$\frac{dx_B}{d\zeta}=K_1\exp(-\zeta^2)$

第 2 次积分结果　　$x_B=K_1\int_0^{\zeta}\exp(-\zeta^2)d\zeta+K_2$　　(6.21)

积分常数 K_1 和 K_2 的数值可以根据以下条件确定：①边界条件：$z=0$ 即 $\zeta=0$ 时，$x_B=1/2$；②初始条件：$t=0$ 即 $\zeta=\infty$ 时，$x_B=1$。再考虑到定积分 $\int_0^{\infty}\exp(-\zeta^2)d\zeta=\sqrt{\pi}/2$，可以得到

$$K_1=\frac{1}{\sqrt{\pi}},\ K_2=\frac{1}{2}$$

于是得到了题目中的式（6.17）。

图 6.4(a) 中给出了在 $\sqrt{t}=1$、$\sqrt{t}=2$ 时，浓度与距离的关系曲线。图中的双向箭头（↔）是指向＋方向和－方向的平均扩散距离 $\bar{z}\left(=\sqrt{2Dt}\right)$，表示了发生扩散区域的大致范围。

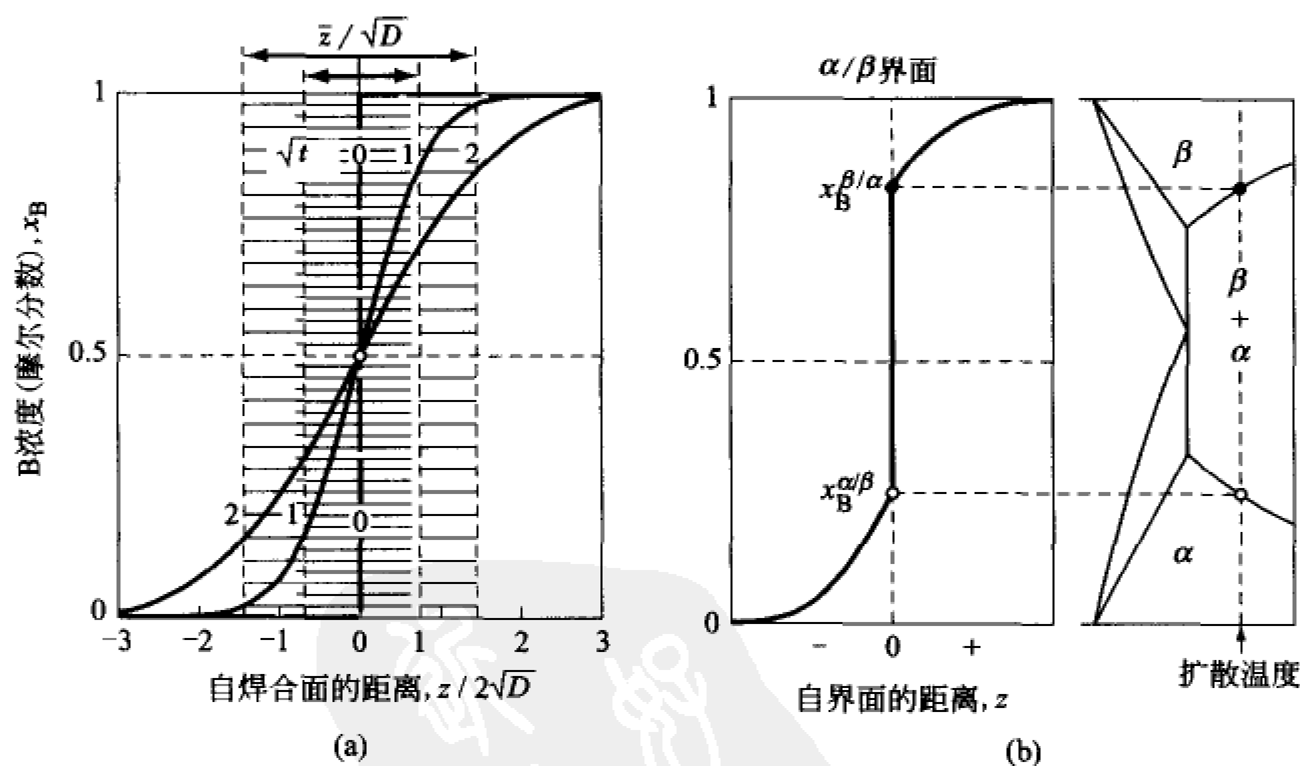


图 6.4　A-B 系的互扩散

(a) 连续互溶体系的浓度-距离曲线，箭头表示平均扩散距离（$\bar{z}$）用 $\sqrt{D}$ 除过的商值；(b) α/β 两相扩散时的浓度-距离曲线

另外，使具有一定溶解度的 A 和 B 两组元焊合起来并相互扩散时，如

图 6.4(b)所示，在 α/β 界面处产生“浓度突变”，但是，α、β 两相中 B 组元的浓度却都可以用与式（6.17）相同类型的表达式描述如下。

$$\left.\begin{array}{lll} \alpha\text{相} & x_B^\alpha = x_B^{\alpha/\beta}\left[1+\operatorname{erf}\left(\dfrac{z}{2\sqrt{D^\alpha t}}\right)\right] & z\leqslant 0 \\ \beta\text{相} & x_B^\beta = 1-(1-x_B^{\beta/\alpha})\left[1-\operatorname{erf}\left(\dfrac{z}{2\sqrt{D^\beta t}}\right)\right] & z\geqslant 0 \end{array}\right\} \tag{6.22}$$

这里，$x_B^{\alpha/\beta}$ 和 $x_B^{\beta/\alpha}$ 是 α 和 β 界面处的成分；D^α 和 D^β 是 α 和 β 两相中的扩散系数。

在这样的两相扩散中，由于从 α 侧向 β 侧（或者从 β 侧向 α 侧）扩散的 A、B 原子的通量是不同的，所以 α/β 界面将发生移动。

下面，探讨一下由式（6.13）和式（6.16）所表示的极坐标扩散定律的例题。

［例题 6.5］ 试证明，将 B 浓度为 ${}^0x_B^\alpha$ 的 A-B 系 α 固溶体进行固溶处理后，在温度 T 时效处理时，析出粒子（θ 相）的长大是服从 $\sqrt{t}$ 规律的。

［解］ 半径为 r 的球状粒子在以 $\mathrm{d}r/\mathrm{d}t$ 的速度长大的时候，被粒子包容着的 B 原子，和通过扩散由 α 相补充给粒子的 B 原子的扩散通量的平衡可以用式（6.23）表示。

$$\underset{[\text{体积变化}]}{4\pi r^2\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}} \times \underset{[\text{浓度差}]}{(x_B^\theta - x_B^{\alpha/\theta})} = \underset{[\text{表面积}]}{4\pi r^2} \times \underset{[\text{扩散通量}]}{D_B^\alpha\left(\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial\rho}\right)_{\rho=r}} \tag{6.23}$$

这里，$x_B^{\alpha/\theta}$ 是 α/θ 界面 α 相一侧的 B 原子浓度，假设 α 和 θ 相的摩尔体积是相同的。

式（6.23）的最后一项如果使用［例题 6.3］中所探讨的极坐标形式的菲克定律式（6.16）时，可以按如下方式求解。

α/θ 界面 α 相一侧的成分如图 6.5(b) 相图中的标记·所示，根据局部平衡原理，这是一个定值。正因如此，θ 粒子周围的 α 相中的浓度分布必须满足下面的表达式。

$$D_B^\alpha\left(\frac{\partial^2 u_B^\alpha}{\partial\rho^2}\right)=\frac{\partial u_B^\alpha}{\partial t}=0 \quad [\text{这里 } u_B^\alpha = x_B^\alpha\cdot\rho] \tag{6.24}$$

此式的一般解为 $u_B^\alpha = k_1\rho + k_2$，即 $x_B^\alpha = k_1 + k_2/\rho$，由边界条件 $x_B^\alpha = x_B^{\alpha/\theta}$（$\rho = r$）和 $x_B^\alpha = {}^0x_B^\alpha$（$\rho\to\infty$）可以确定 k_1 和 k_2，于是可以得到式（6.25）。

$$x_B^\alpha = {}^0x_B^\alpha - \frac{({}^0x_B^\alpha - x_B^{\alpha/\theta})r}{\rho} \tag{6.25}$$

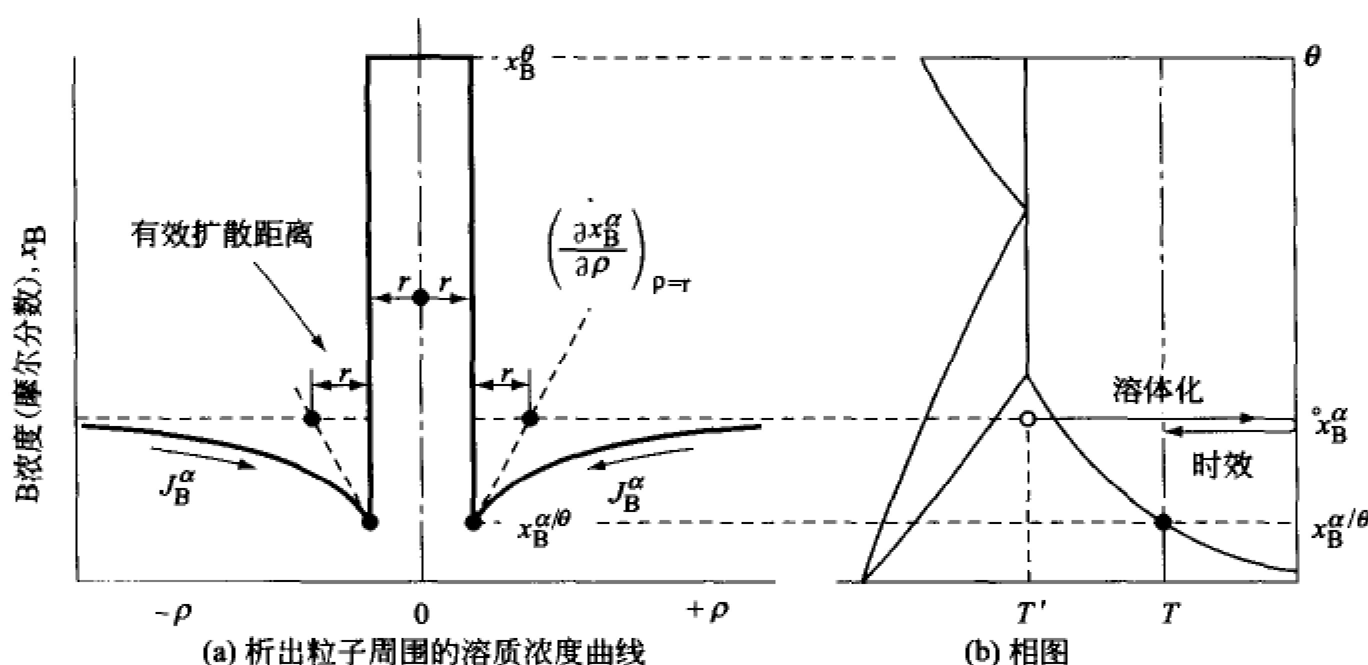


图 6.5 球状析出粒子长大公式的导出

因此，α/θ 界面附近 α 相一侧的浓度梯度可以用式（6.26）表示。

$$\left(\frac{\partial x_B^\alpha}{\partial \rho}\right)_{\rho=r}=\frac{{}^0x_B^\alpha-x_B^{\alpha/\theta}}{r} \tag{6.26}$$

整理以上的式（6.23）和式（6.25），可以得到如下形式的粒子长大 $\sqrt{t}$ 规律表达式（6.27）❶。

$$r\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t}=D_B^\alpha\left(\frac{{}^0x_B^\alpha-x_B^{\alpha/\theta}}{x_B^\theta-x_B^{\alpha/\theta}}\right)$$

即

$$r=\sqrt{2D_B^\alpha\left(\frac{{}^0x_B^\alpha-x_B^{\alpha/\theta}}{x_B^\theta-x_B^{\alpha/\theta}}\right)\cdot t} \tag{6.27}$$

6.3 固相扩散的再研究

固相中的扩散与液相中的扩散相比要缓慢得多，所以直到 19 世纪末才开始研究。当初，曾试用过通过腐刻来推测扩散发生范围的方法，1930 年之后，用 X 射线测定晶格常数的方法开始普及，被用来确定扩散原子的浓度-距离曲线，扩散的实质逐渐明朗起来。这中间最具影响力的研究结果是

❶ 在长大阶段的后期，各个粒子的领地相互接触，所以边界条件 $x_B^\alpha={}^0x_B^\alpha$ $(\rho\to\infty)$ 是不成立的，因此粒子的长大将要偏离 $\sqrt{t}$ 规律。关于这个后期的长大规律请参照第 9 章的约翰逊-迈尔方程式。

在第二次世界大战刚结束时发表的两项成果，一个是克根道尔等对空位机制扩散的确认[2]；另一是达肯等对扩散的热力学解析[3,4]。

6.3.1 克根道尔效应

美国的克根道尔（E. O. Kirkendall，1947 年）等在缠绕了 Mo 丝的 3-7 黄铜的表面上电镀了厚度约 2.5 mm 的纯铜，制作了如图 6.6(a) 所示的试样。将此试样在 1058 K 加热扩散 1～56 天后，用 X 射线测定了浓度-距离曲线；用显微镜测定了 Mo 丝之间的距离。之所以将 Mo 丝选作了标记（marker）是因为它既不溶于 Cu 也不溶于 Zn。

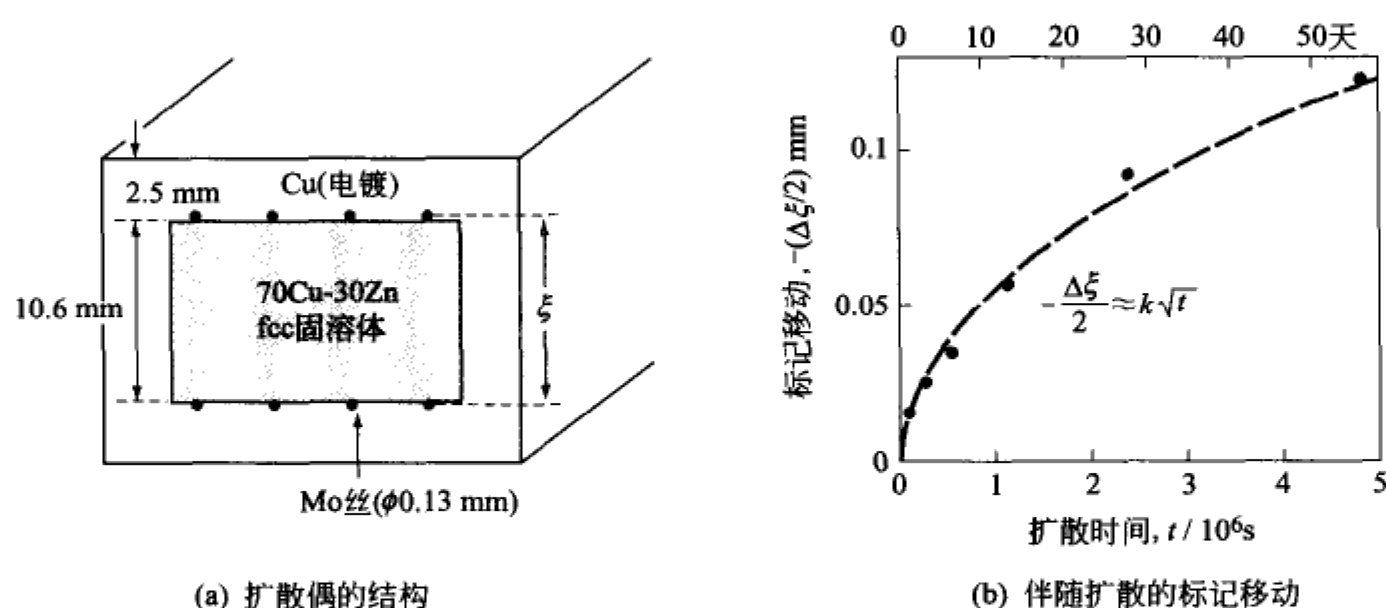


图 6.6 克根道尔效应

3-7 黄铜与纯 Cu 一样都是 fcc 晶体，其晶格常数分别为 0.368 nm 和 0.361 nm，如果是 Cu 原子与 Zn 原子相互交换位置引起扩散，那么 Mo 丝之间的距离就应当几乎不发生变化。但是，正如图 6.6(b) 所示，Mo 丝清楚地移向了黄铜一侧，而且可以确认是服从$\sqrt{t}$规律的，因此只能得出这样的结论，即在 Cu-Zn 系的互扩散中“Zn 原子比 Cu 原子扩散得更快”。

根据 X 射线衍射法求得的浓度-距离曲线，56 天内的扩散距离 $\bar{z}\approx\sqrt{2Dt}\approx 2$ mm；Zn 和 Cu 的原子直径之差值大约为 6%，所以根据“直接换位机制”可以推出标记移动距离为$\bar{z}$×浓度差×原子直径差≈0.02 mm；但是，实测值如图 6.6(b) 所示，是推算数值的 6 倍左右，即 0.12 mm。

克根道尔的这个简单明了的实验，证明了金属晶体中的互扩散并不是以 A$\rightleftarrows$B 原子的直接交换位置的机制进行的，而是以瓦格纳（C. Wagner，1938 年）等提出的以空位为媒介的机制进行的，简称为空位机制扩散。

6.3.2 互扩散系数的浓度依存性

克根道尔效应发现后的第2年，即1948年达肯（L. S. Darken）进行了下面的研究，使互扩散系数的内容明确下来了。

将连续互溶的A和B焊合起来，根据菲克第1定律沿 z 轴方向互扩散时的两个组元的扩散通量可以分别按式（6.28）表示。

$$\left.\begin{aligned}\vec{J}_A &= -D_A\left(\frac{dc_A}{dz}\right)=D_A\left(\frac{dc_B}{dz}\right)\\ \overleftarrow{J}_B &= -D_B\left(\frac{dc_B}{dz}\right)\end{aligned}\right\} \tag{6.28}$$

如果B原子与A原子相比更容易移动时，那么向（+）方向的扩散通量 $\vec{J}_A$ 与向（−）方向的通量 $\overleftarrow{J}_B$ 相比相对较小，所以将产生式（6.29）所示的朝（+）方向的空位扩散通量［如图6.7(a1) 所示］。

$$\vec{J}_V = -(\overleftarrow{J}_B+\vec{J}_A)=(D_B-D_A)\left(\frac{dc_B}{dz}\right) \tag{6.29}$$

将这个空位的扩散通量 $\vec{J}_V$（$mol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}$）用两个组元的浓度之和 c_A+c_B（$mol\cdot m^{-3}$）除后所得的商值的单位是（$m\cdot s^{-1}$），应该与前面所提到的克根道尔等实测的标记移动速度 $\vec{v}_M$ 是相等的，即如式（6.30）所示。

$$\vec{v}_M=\frac{\vec{J}_V}{c_A+c_B}=\left(\frac{D_B-D_A}{c_A+c_B}\right)\left(\frac{dc_B}{dz}\right) \tag{6.30}$$

但是，所谓互扩散就是原子相互交换位置的现象，所以从朝（+）方向的通量与朝（−）方向的通量相等的坐标来看，也就是从以“标记”作为基准的坐标（把这个叫做“标记坐标”）来看，两组元的通量才是互扩散通量［如图6.7(a2) 所示］。这种通量被记作为 $\vec{J}'_A$ 和 $\overleftarrow{J}'_B$。由标记坐标的移动自然产生的A原子和B原子的通量是 $c_A\vec{v}_M$ 和 $c_B\vec{v}_M$，根据式（6.28）和式（6.30），可以获得如下的关系式。

$$\vec{J}'_A=\vec{J}_A+c_A\vec{v}_M=-D_A\left(\frac{dc_A}{dz}\right)-(D_B-D_A)\frac{c_A}{c_A+c_B}\left(\frac{dc_A}{dz}\right)$$

$$\overleftarrow{J}'_B=\overleftarrow{J}_B+c_B\vec{v}_M=-D_B\left(\frac{dc_B}{dz}\right)+(D_B-D_A)\frac{c_B}{c_A+c_B}\left(\frac{dc_B}{dz}\right)$$

$$\left.\begin{aligned}\vec{J}'_A &= -(D_Bx_A+D_Ax_B)\left(\frac{dc_A}{dz}\right)\\ \overleftarrow{J}'_B &= -(D_Bx_A+D_Ax_B)\left(\frac{dc_B}{dz}\right)\end{aligned}\right\} \tag{6.31}$$

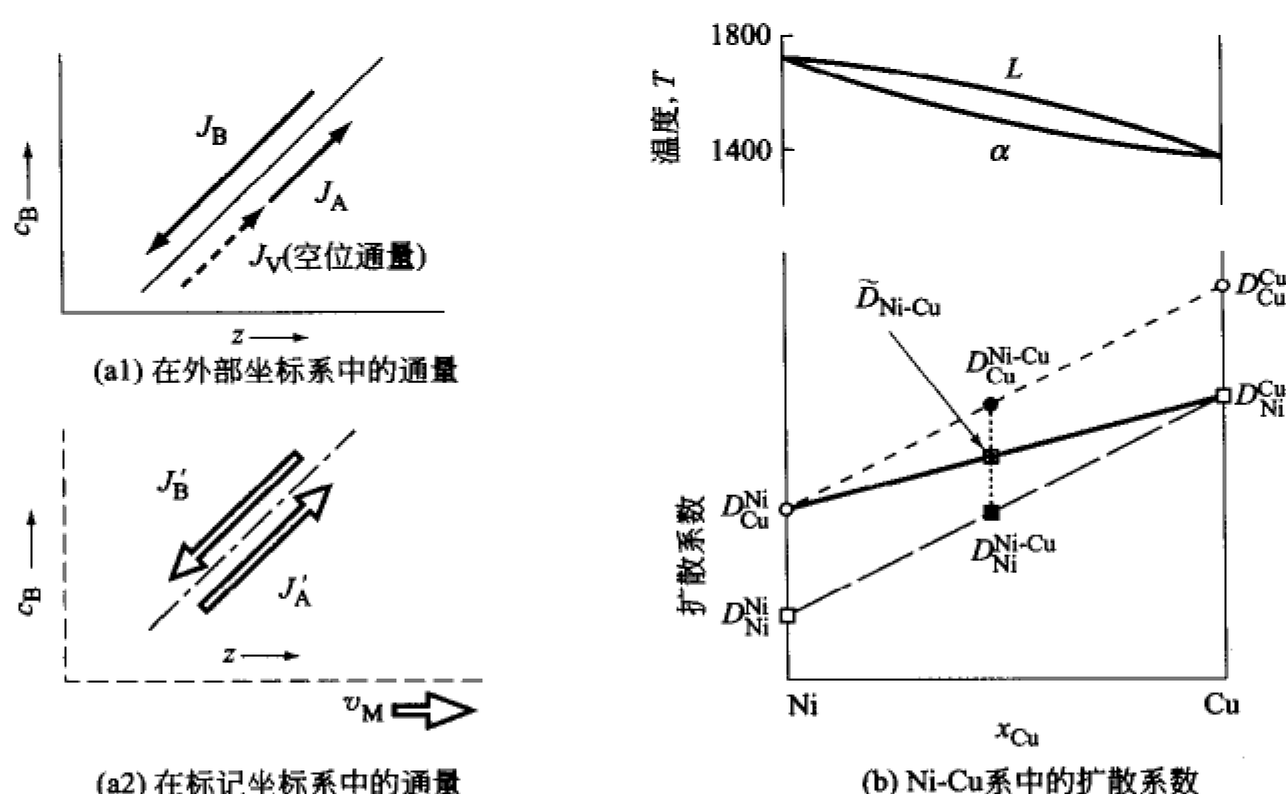


图 6.7　A-B 系互扩散的解析

(a) 外部坐标和标记坐标中的扩散通量；(b) 互扩散系数$\widetilde{D}_{Ni-Cu}$和组元原子的扩散系数 D_{Ni}、D_{Cu}的关系

这里，x_A 和 x_B 是两个组元的原子分数。

通过上面的解析，达肯将互扩散系数$\widetilde{D}_{A\text{-}B}$与两个组元原子的扩散系数 D_A、D_B 之间的关系表示成式 (6.32) 的形式。

$$\widetilde{D}_{A\text{-}B}=D_B x_A+D_A x_B \quad [\text{达肯互扩散方程}] \tag{6.32}$$

图 6.7(b) 所示是关于连续互溶的 Ni-Cu 系互扩散系数$\widetilde{D}_{Ni-Cu}$的定性解说图。一般来说，扩散系数的数值不仅决定于溶质，而且强烈地取决于溶剂，所以以熔点比 Cu 高的 Ni 为溶剂的固溶体中组元原子的扩散系数 D^{Ni}_{Ni}和 D^{Ni}_{Cu}，将比以 Cu 为溶剂的固溶体中的扩散系数 D^{Cu}_{Ni} 和 D^{Cu}_{Cu}要小。其结果，Ni-Cu 系固溶体中的互扩散系数$\widetilde{D}_{Ni-Cu}$的数值按式 (6.32) 呈自左向右增加的趋势，数值逐渐变大。

[例题 6.6]　试根据克根道尔等的扩散实验（在 1058K 扩散 56 天＝4.84×10^6 s）所获得数据，推算 3-7 黄铜固溶体的互扩散系数$\widetilde{D}_{Cu-Zn}$以及两组元的扩散系数的比值 D_{Zn}/D_{Cu}。这里的实验数据包括：①平均扩散距离 $\bar{z}\approx2\times10^{-3}$ m；②标记移动距离 $(\Delta\xi/2)\approx1.25\times10^{-4}$ m。

[解]　首先，估算互扩散系数。根据$\bar{z}\approx\sqrt{2\widetilde{D}t}$可得

$$\widetilde{D}_{Cu-Zn}\approx\bar{z}^2/2t\approx(2\times10^{-3})^2/2\times4.84\times10^6\approx4.1\times10^{-13}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

其次，由于可求得标记移动速度系数为

$$k_M \approx (\Delta\xi/2)/\sqrt{t} \approx 1.25\times10^{-4}/\sqrt{4.84\times10^6} = 5.7\times10^{-8}\ \mathrm{m\cdot s^{-1/2}}$$

所以，标记移动速度为

$$v_M \approx k_M/2\sqrt{t} \approx 5.7\times10^{-8}/2\sqrt{4.84\times10^6} \approx 1.3\times10^{-11}\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

另外，将 A-B 系互扩散中的浓度-距离曲线的一般解［式（6.17）］套用到 Cu-30%Zn 系扩散的实际情况，可得到如下的表达式。

$$x_{Zn} = \frac{0.3}{2}\left[1+\mathrm{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{\widetilde{D}_{Cu\text{-}Zn}t}}\right)\right]$$

在标记附近的浓度梯度为

$$\left(\frac{\partial x_{Zn}}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{0.3}{\sqrt{\pi}}\cdot\frac{1}{2\sqrt{\widetilde{D}_{Cu\text{-}Zn}t}} \approx \frac{0.3}{\sqrt{\pi}\cdot 2(4.1\times10^{-13}\times4.84\times10^6)^{\frac{1}{2}}} \approx 60\ \mathrm{m^{-1}}$$

将以上的数值代入式（6.30）和式（6.32），可得到下面的两个关系式。

$$\begin{cases} D_{Zn}-D_{Cu} = \dfrac{v_M}{\dfrac{dx_{Zn}}{dz}} \approx 1.3\times10^{-11}/60 = 2.2\times10^{-13}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}} \\ D_{Zn}\cdot 0.85 + D_{Cu}0.15 = \widetilde{D}_{Cu\text{-}Zn} \approx 4.1\times10^{-13}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}} \end{cases}$$

解这个联立方程组，可以得到

$$D_{Cu} \approx 2.2\times10^{-13}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$$
$$D_{Zn} \approx 4.4\times10^{-13}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$$

因此，可以获得

$$\frac{D_{Zn}}{D_{Cu}} \approx 2$$

6.3.3 上坡扩散现象

人们曾一度认为，扩散是一种溶质原子从高浓度区域移动到低浓度区域的成分趋向均匀化的现象，但是后来发现，由低浓度区域向高浓度区域攀登

的反方向扩散也时有发生，这被称之为上坡扩散（up-hill diffusion）。

最典型的实例是如图 6.8 所示的达肯扩散偶实验[4]。用于此实验的试样是由 Fe-3.8% Si-0.48%C 的钢板（Ⅰ）和不含 Si 的 Fe-0.44%C 的钢板（Ⅱ）所构成的扩散偶。将此扩散偶在 1323K 加热 13 天（1.1×10^6 s）后，在焊合面两侧每隔 2 mm 厚削取一次样品分析 C 含量，共分析了厚度为 50 mm 左右的区域，最终确认了 C 原子由 Fe-Si-C 侧向 Fe-C 侧的上坡扩散。

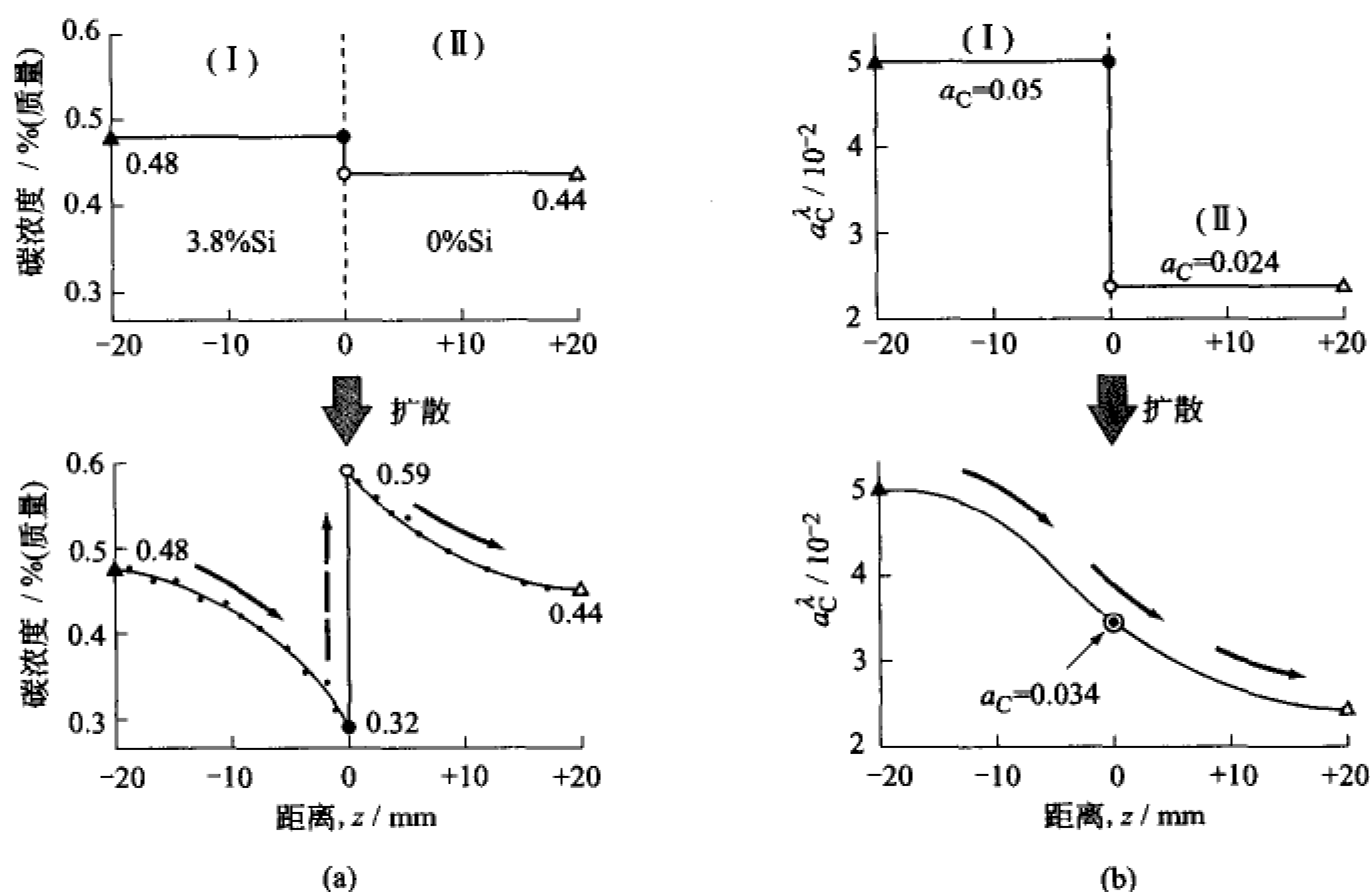


图 6.8 Fe-Si-C 系扩散偶中 C 的扩散（Si 原子的扩散微不足道）
（a）C 原子的浓度-距离曲线中的上坡扩散现象；（b）从换算成的 C 原子的活度-距离曲线来看这是正常的扩散

另一个典型的上坡扩散是 Fe-Ni-Cu 系合金中的失稳分解❶时的扩散，如图 6.9（a）所示，将两相分离型的 A-B 系合金由单相状态①快冷到两相状态②然后保温，均匀的固溶体将通过上坡扩散逐渐地变成不均匀，并最终分解成为富 A 的 α 相和富 B 的 β 相。

这些上坡扩散现象的出现，迫使研究者们对“扩散与浓度梯度成比例”的菲克扩散定律做进一步的、更本质性的探讨。

❶ 关于失稳分解的组织学考察请参照 4.4 节和 9.1 节。

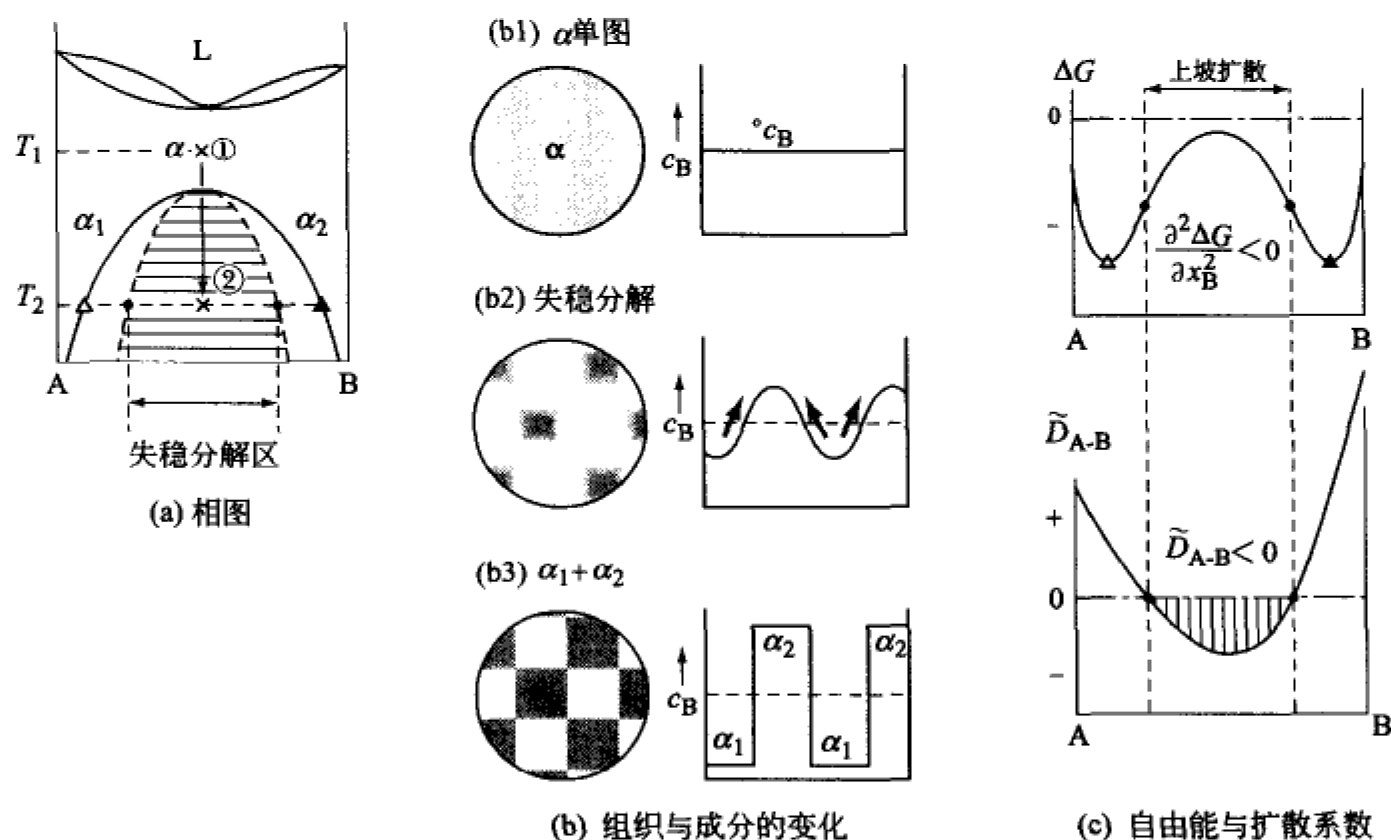


图 6.9 失稳分解中的上坡扩散

A-B 原子对呈现强的相互排斥时，扩散系数将成为负值

6.3.4 菲克扩散定律的热力学修正

为了消除上述矛盾，达肯[3]认为扩散现象并不是受浓度梯度驱动的，而是受化学势梯度驱动的行为，并基于下面的速度公式进行了解析。

［扩散速度］ ［原子移动度］ ［化学势梯度］

$$v = -m \times \frac{\partial \mu}{\partial z} \tag{6.33}$$

对于 A-B 系 α 固溶体来说，组元原子的化学势根据正规溶体模型的近似处理，将如式（3.43）所示的那样，呈下面的形式。

$$\left.\begin{aligned} \mu_A^\alpha &\approx {}^0G_A^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (1-x_A)^2 + RT\ln x_A \\ \mu_B^\alpha &\approx {}^0G_B^\alpha + \Omega_{AB}^\alpha (1-x_B)^2 + RT\ln x_B \end{aligned}\right\} \tag{6.34}$$

由式（6.34）可以求得 B 组元的化学势梯度如下。

$$\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial z} = \frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial x_B} \cdot \frac{dx_B}{dz} \approx \frac{RT}{x_B}\left[1 - \frac{2\Omega_{AB}^\alpha}{RT} x_B (1-x_B)\right] \frac{dx_B}{dz} \tag{6.35}$$

B 组元的扩散通量是浓度 $c_B(\mathrm{mol \cdot m^{-3}})$ 与速度 $v_B(\mathrm{m \cdot s^{-1}})$ 的乘积，

所以，由式（6.33）和式（6.35）可表示成下列形式。

$$J_B = c_B \cdot v_B = -m_B RT\left[1-\frac{2\Omega_{AB}^{\alpha}}{RT}x_B(1-x_B)\right]\frac{dc_B}{dz} \tag{6.36}$$

这里，使用了原子分数 x_B 和浓度 c_B 的梯度的下列关系式

$$\frac{1}{x_B}\left(\frac{dx_B}{dz}\right)=\frac{1}{c_B}\left(\frac{dc_B}{dz}\right) \tag{6.37}$$

现在来考察式（6.35）和式（6.36）中的［ ］项，在 $x_B \ll 1$ 时，也就是对于 A 侧的稀溶体来说，［ ］≈ 1。再进一步参照爱因斯坦的原子移动度的定义式 $m=D/RT$，可以认为 $m_B RT = D_B$，因此，可以得出关于菲克扩散定律［式（6.9）］需要进行如下修改的结论。

$$D_B(\text{菲克扩散定律}) \rightarrow D_B\left[1-\frac{2\Omega_{AB}^{\alpha}}{RT}x_B(1-x_B)\right] \tag{6.38}$$

根据同样的分析，扩散定律中 A 组元的系数也要作如下的修正。

$$D_A(\text{菲克扩散定律}) \rightarrow D_A\left[1-\frac{2\Omega_{AB}^{\alpha}}{RT}x_B(1-x_B)\right] \tag{6.39}$$

通过以上的考察，将前面的达肯方程式（6.32）加以总结，互扩散系数应当表示成如下形式。

$$\widetilde{D}_{A\text{-}B}=(D_B x_A + D_A x_B)\left[1-\frac{2\Omega_{AB}^{\alpha}}{RT}x_B(1-x_B)\right] \tag{6.40}$$

式（6.40）中的括号［ ］被称为扩散系数的热力学因子❶。

［例题 6.7］ 试用式（6.40）说明 A、B 原子间强烈相互排斥时，将会发生上坡扩散现象。

［解］ 在 $\Omega_{AB}^{\alpha} > 2RT$ 的条件下，如图 6.9 所示，在自由能曲线上存在一个向上凸起的成分范围，在此成分范围内互扩散系数 $\widetilde{D}_{A\text{-}B}<0$，将发生由低浓度侧向高浓度侧扩散的上坡扩散。这个成分的界限（见标记·）与失稳分解点（spinodal 点）相对应［参照式（4.44）］。

［例题 6.8］ 根据正规溶体近似，γFe-Si-C 系奥氏体中的 C 的化学势由

❶ 这里的结果是利用正规溶体近似对热力学因子所做分析的特定结果，对于一般情况利用活度系数（$\gamma_B = a_B/x_B$）表示时，［ ］将被表示成下面的形式，即

$$[\text{热力学因子}] = [1 + x_B(\partial \ln \gamma_B / \partial x_B)] \tag{6.41}$$

下面的近似式表示［式（3.52)］。

$$\mu_C^\gamma \approx \Delta G_C^{\gamma Fe} - 2(L_{Cv}^{\gamma Fe} - RT)x_C + W_{SiC}^\gamma \cdot x_{Si}(1-x_C) + RT\ln x_C \quad (6.42)$$

这里，$L_{Cv}^{\gamma Fe}$（$=-36\ kJ\cdot mol^{-1}$）是 C 原子之间的相互作用参数，负号意味着 C 原子相互之间是排斥作用。而 W_{SiC}^γ（$=+112\ kJ\cdot mol^{-1}$）参数是 Si 原子与 C 原子之间的排斥作用能。

试根据式（6.42)，对达肯的上坡扩散实验结果加以讨论。

［**解**］ 首先，比较一下在该实验的条件下（1323K，13 天）Si 原子和 C 原子的扩散系数和扩散距离。

$$D_C^{\gamma Fe} \approx 5\times 10^{-11}\ m^2\cdot s^{-1},\ \bar{z}_C = \sqrt{2D_C^{\gamma Fe}t} \approx 11\ mm$$

$$D_{Si}^{\gamma Fe} \approx 10^{-15}\ m^2\cdot s^{-1},\ \bar{z}_{Si} = \sqrt{2D_{Si}^{\gamma Fe}t} \approx 0.05\ mm$$

可以看出，Si 的扩散距离很小，这里只考虑 C 的扩散就可以了。

其次，由式（6.42）来求驱动 C 原子扩散的化学势梯度的数值，可以得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mu_C^\gamma}{\partial z} &= \left(\frac{\partial \mu_C^\gamma}{\partial x_C}\right)\frac{dx_C}{dz} + \left(\frac{\partial \mu_C^\gamma}{\partial x_{Si}}\right)\frac{dx_{Si}}{dz} \\ &= \left[\frac{RT}{x_C} - 2(L_{Cv}^{\gamma Fe} - RT)\right]\frac{dx_C}{dz} + W_{SiC}^\gamma \frac{dx_{Si}}{dz}\end{aligned} \quad (6.43)$$

右边的第 1 项是由 C 原子自身产生的驱动力，而第 2 项是由 Si 原子的浓度梯度加在 C 原子上的驱动力。

在上述内容中，由 Si 产生的加在试片（Ⅰ）和（Ⅱ）的结合面上的驱动力是极其巨大的。由 Si 的平均扩散距离 $\bar{z}_{Si} \approx 0.05\ mm$ 来估算，其值为

$$W_{SiC}^\gamma \frac{dx_{Si}}{dz} \approx 112 \times \left(-\frac{0.072}{0.05}\right) \approx -160 \quad (kJ\cdot mol^{-1}\cdot mm^{-1})$$

这一数值已经远远大于试片（Ⅰ）或（Ⅱ）中 C 原子自身的驱动力 $0.3\ kJ\cdot mol^{-1}\cdot mm^{-1}$。

正因为如此，才发生了 C 原子越过巨大的浓度梯度由（Ⅰ）侧跃迁到（Ⅱ）侧，完成了“上坡扩散”。

不过，如果根据碳活度与化学势的关系式 $\Delta\mu_C^\gamma = RT\ln a_C^\gamma$ 来求算碳活度-距离曲线，则如图 6.8(b) 所示，按活度其实是正常扩散，并没显示出“上坡扩散”的特征。

6.4 扩散机制与扩散系数

固体中扩散的测定工作由于赫维希（G. Hevesy）所创立的使用放射性同位素示踪原子法[1,5]的普及而大幅度地提高了精度，各种扩散机制也明确起来了。现在选择其中的几个重要问题加以考察[6,7]。而关于氧化物、硫化物中离子的扩散问题，请参照本章末的参考文献［6～8］。

6.4.1 扩散系数的振动频率因子及激活能

如 6.1.2 节所示，扩散系数 D 等于向（+）方向的跃迁的频率 ν_+ 与跃迁距离 λ 的平方的乘积［见式（6.8）］，因此，如果将晶体的固有振动频率作为 ν_0，可以表示成如下的一般形式。

$$D=\nu_+\lambda^2=\frac{1}{6}\nu_0\lambda^2\exp\left(-\frac{\Delta G_d^*}{RT}\right) \tag{6.44}$$

在这里，系数（1/6）是三维振动中+方向的振动分量，ΔG_d^* 是原子迁移到近邻晶格结点上去的激活能。将 ΔG_d^* 分解表示成焓项和熵项，成为如下的形式 $\Delta G_d^*=\Delta H_d^*-T\Delta S_d^*$ 时，式（6.44）可以整理成如下的形式。

$$D=\left[\frac{1}{6}\nu_0\lambda^2\exp\left(\frac{\Delta S_d^*}{R}\right)\right]\cdot\exp\left(-\frac{\Delta H_d^*}{RT}\right)=D_0\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{6.45}$$

式（6.45）中 D_0 被称为扩散系数的振动频率因子，而 $Q(=\Delta H_d^*)$ 被称为扩散激活能。

［例题 6.9］ 利用示踪原子法测定了纯 Cu 中的 Cu 原子在 1173 K 和 973 K 时的自扩散系数，获得了如下的结果。

①$D_{Cu}^{Cu}=3.2\times10^{-14}\ m^2\cdot s^{-1}$(1173 K)

②$D_{Cu}^{Cu}=3.8\times10^{-16}\ m^2\cdot s^{-1}$(973 K)

试基于以上这些实测值，求出扩散系数中的 D_0 和 Q 的数值。

［解］ 将式（6.45）改写成下面的形式。

$$\ln D=\ln D_0-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T}\right),\text{或 }\log D=\log D_0-\frac{Q}{2.3R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{6.46}$$

这里，使用了关系式 $\ln x=(\ln 10)\log x=2.3\log x$。

将题目中给出的数据代入式（6.46），可得

$$D_0\approx8\times10^{-5}\ m^2\cdot s^{-1}\text{ 及 }Q\approx211\ kJ\cdot mol^{-1}$$

另外，如图 6.10(b) 所示，如果以 log D 为纵轴，以 $1/T$ 为横轴，表示成“阿累纽斯图”的形式，在 $1/T=0$ 处曲线与纵轴的交点相当于 log D_0，而图中曲线的斜率则对应于激活能 Q 的数值。

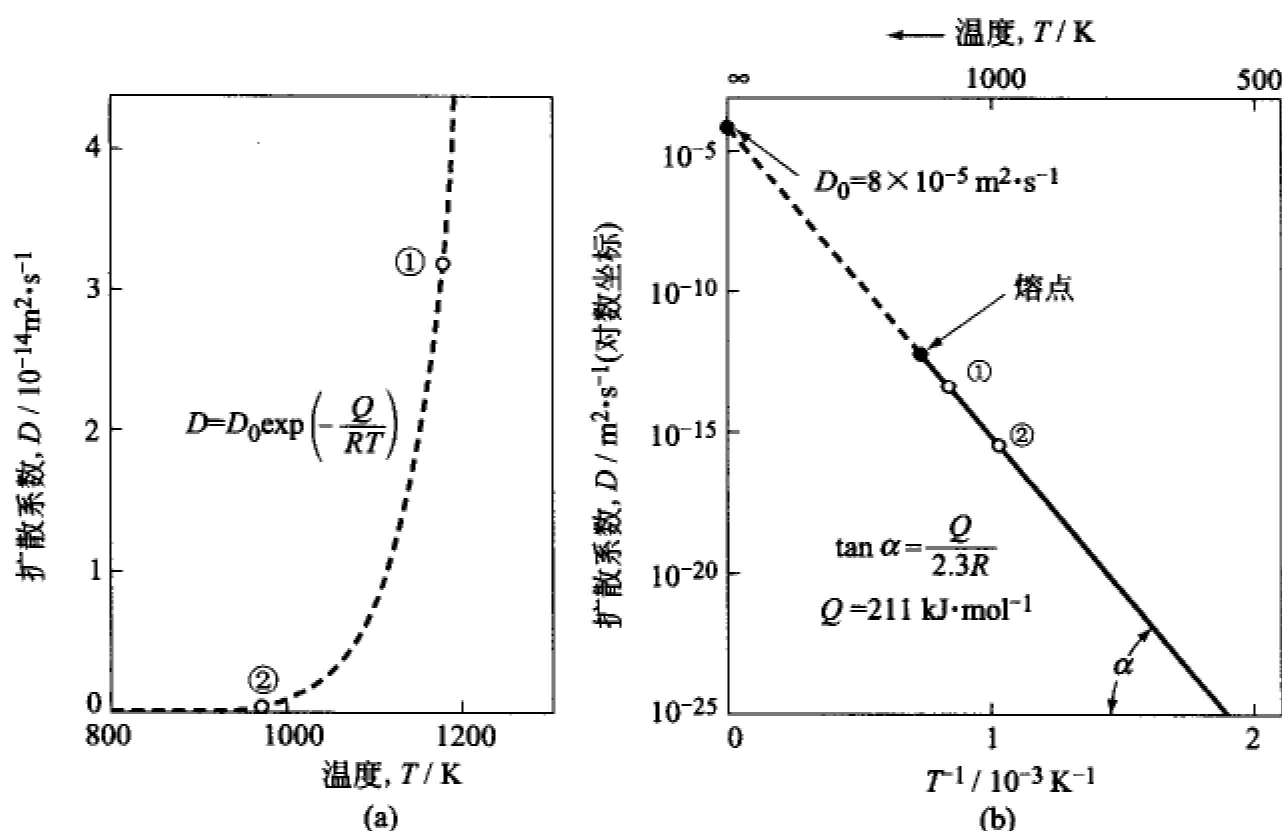


图 6.10 纯 Cu 自扩散系数的振动频率因子和激活能

6.4.2 空位型扩散和间隙型扩散

首先来考察空位型扩散。如图 6.11(a) 所表示的那样，置换型溶质原子 B 为了由晶格结点 1 移动到结点 2，需要下面两个条件：①结点 2 有空位到来的机会；②能够通过相邻原子 3 和 4 之间的间隙。因此扩散系数可以通过下面的关系式来进行近似处理。

［空位生成概率］×［原子迁移概率］

$$D=\frac{1}{6}\nu_0\lambda^2\exp\left(-\frac{\Delta G_v^*}{RT}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta G_m^*}{RT}\right)$$

$$=\frac{1}{6}\nu_0\lambda^2\exp\left(-\frac{\Delta G_v^*+\Delta G_m^*}{RT}\right) \tag{6.47}$$

这里，ΔG_v^* 是空位生成能；ΔG_m^* 是原子迁移所需要的激活能。将式 (6.47) 按照式 (6.45) 的结构加以整理，可以知道，空位型扩散的振动频率因子 D_0 和激活能 Q 具有如下的内容。

$$D_0=\frac{1}{6}\nu_0\lambda^2\exp\left(\frac{\Delta S_v^* +\Delta S_m^*}{R}\right)$$

$$Q=\Delta H_v^* +\Delta H_m^* \qquad (6.48)$$

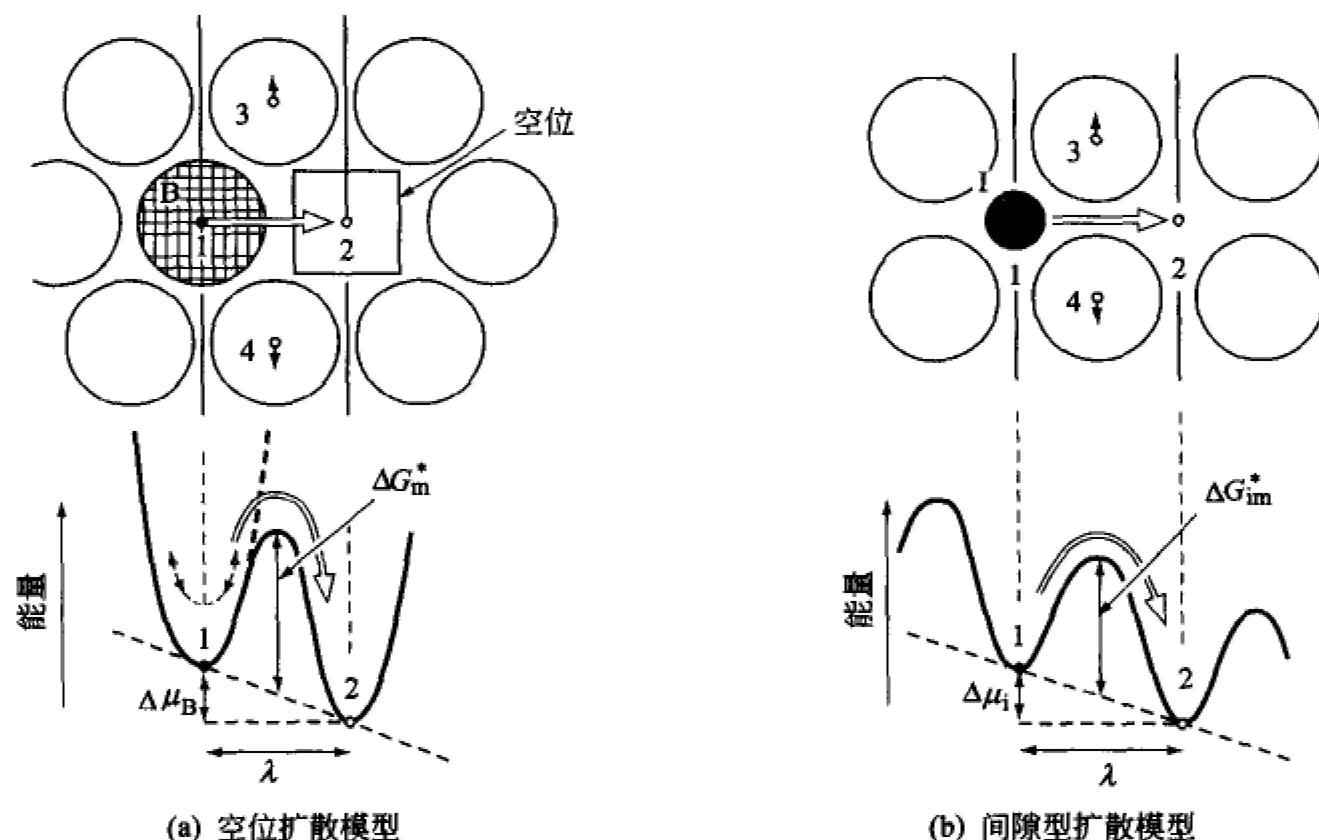


图 6.11　置换型原子（B）和间隙型原子（I）扩散的基本过程

[(a) 中的粗虚线表示在晶格结点 2 的位置不存在空位时的能量曲线]

这里，ΔS_v^* 是由空位生成带来的熵的变化，ΔS_m^* 是由原子迁移带来的熵的变化；ΔH_v^* 和 ΔH_m^* 分别是空位生成和原子迁移所需要的焓。

[例题 6.10]　试对比与分析表 6.1 中所示的 6 种纯金属的自扩散系数。

表 6.1　纯金属自扩散系数的代表例

金属(晶体类型)	D_0/ $m^2 \cdot s^{-1}$	Q / kJ·mol^{-1}	T_m/ K	$Q \cdot T_m^{-1}$ / J·mol^{-1}·K^{-1}
Al(fcc)	1.7×10^{-4}	142	934	152
Cu(fcc)	7.8×10^{-5}	211	1358	155
γFe(fcc)	8.9×10^{-5}	291	(1801)	162
αFe(bcc) p①	2.0×10^{-4}	241	1811	133
αFe(bcc) f①	1.0×10^{-4}	294	—	—
Ta(bcc)	1.2×10^{-5}	413	3263	127
Ge(金刚石)	7.8×10^{-4}	286	1232	232

① p—顺磁性，f—铁磁性。

[解]　构成晶体的原子间结合键越强，则熔点 T_m 就越高，而且扩散的激活能 Q 也越大。正因如此，Q/T_m 的数值如表 6.1 的最右一栏所示，各元

素的差别并不很大，fcc 结构的金属约为 150，bcc 结构的金属约为 130。所以，尽管以 $1/T$ 作为横轴，画成通常的阿累纽斯图时［见图 6.12(a)］，各元素的数据仍然是很分散的；但是如果以 T_m/T 为横轴时，则如图 6.12 (b) 所示，对应于晶体的结构，各元素的扩散系数发生了集中，fcc 结构的金属比 bcc 金属原子排布更紧密一些，扩散系数也稍小一些，而金刚石结构的 Ge 虽然原子排布较疏，但由于是共价键结合的缘故，所以扩散系数的数值也远比金属要小。另外，由于 αFe 在 1043K 以下是铁磁性的，原子间的结合强度变大，因而其扩散系数如影线所示显著变小。

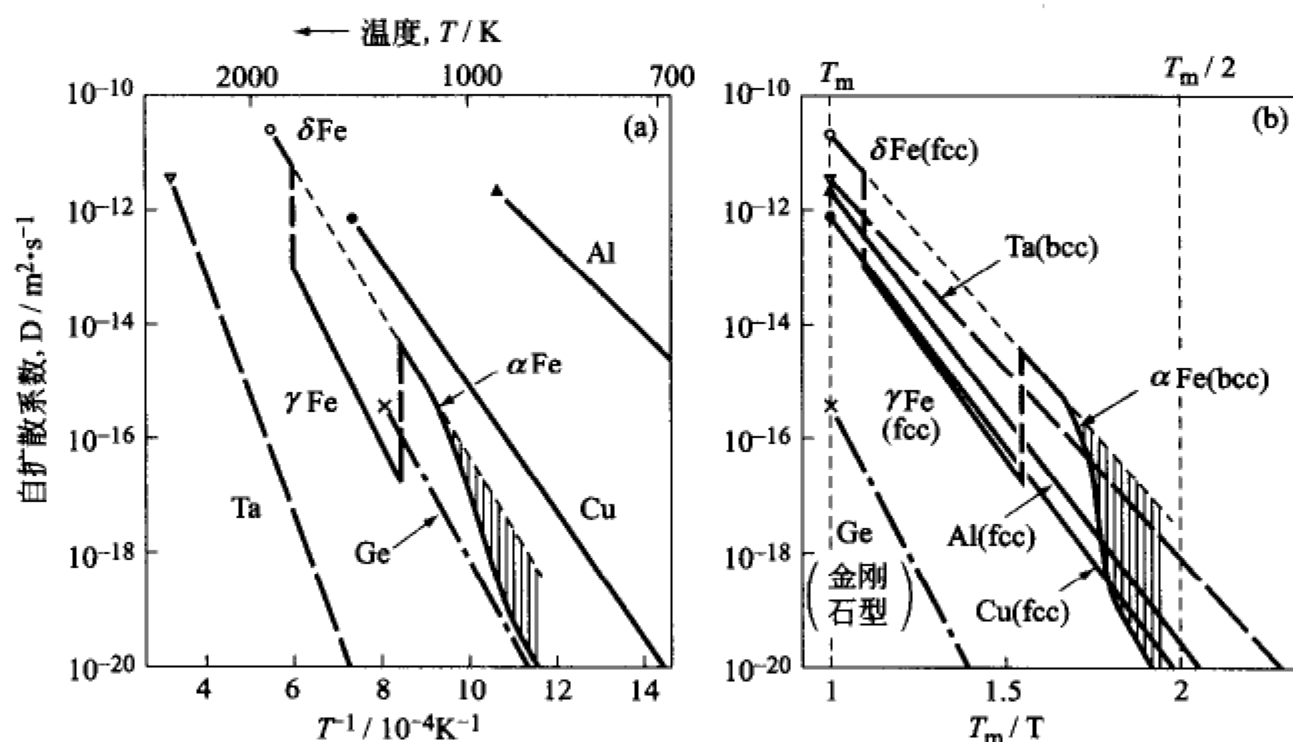


图 6.12 各种金属的自扩散系数

［(b) 是进行熔点归一化后的关系图；加影线部分表示 αFe 的磁性转变所引起的扩散系数下降］

下面，来考察间隙型扩散。

下列各元素原子半径很小，所以它们以间隙型固溶状态进入金属中。

H(0.037)，C(0.071)，N(0.053)，O(0.061)

这里括弧（ ）内的数字是原子半径（nm)，约小于金属原子半径的 1/2。

如图 6.11(b) 所示，间隙型固溶的原子在晶格间隙之中因热振动的诱发而导致迁移，所以扩散系数可以表示成下面的形式。

$$D_i=\left[\frac{1}{n}\nu_0\lambda^2\exp\left(\frac{\Delta S_{im}^*}{R}\right)\right]\cdot\exp\left(-\frac{\Delta H_{im}^*}{RT}\right)$$

$$D_i=D_{i0}\cdot\exp\left(-\frac{Q_{im}}{RT}\right) \tag{6.49}$$

这里，$Q_{im}(=\Delta H_{im}^*)$ 是从晶格间隙 1 迁移到晶格间隙 2 时的激活能；ΔS_{im}^* 是激活熵；$1/n$ 是在（+）方向上的振动分量，因晶体结构而异，可以有 1/4～1/12 不等的数值。

将表 6.2 中所列出的间隙型扩散系数按阿累纽斯方式作图，如图 6.13(a) 所示，不同物质系统中的扩散系数明显不同，但是，如果像对空位型扩散所做的处理那样，相对于溶剂金属的熔点加以归一化，则对应于每种晶体结构，大体上都有相同的数值［如图 6.13(b) 所示］。

表 6.2　间隙型扩散系数的代表例

溶质/溶剂(晶体类型)	D_{i0} / $m^2\cdot s^{-1}$	Q_{im} / $kJ\cdot mol^{-1}$	T_m / K	$Q_{im}\cdot T_m^{-1}$ / $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$
H/Pt(fcc)	6×10^{-7}	24.7	2042	12
C/γFe(fcc)	4.7×10^{-5}	155	(1801)	86
C/αFe(bcc)	1.24×10^{-5}	99.5	1811	55
C/Ni(fcc)	1.2×10^{-5}	142	1726	82
①C/NbC(NaCl)	2.3×10^{-5}	345	3896	89
②Li^+/Ge(金刚石)	2.5×10^{-7}	49.3	1232	40

① J. Woodford and Y. A. Chang：Metall Mater. Trans.，**29A**（1998），2717。

② J. N. Hobstetter：Equilibrium，Diffusion and Imperfections in Semi-conductors. Prog. Metal Phys.，**7**（1958），1～63.

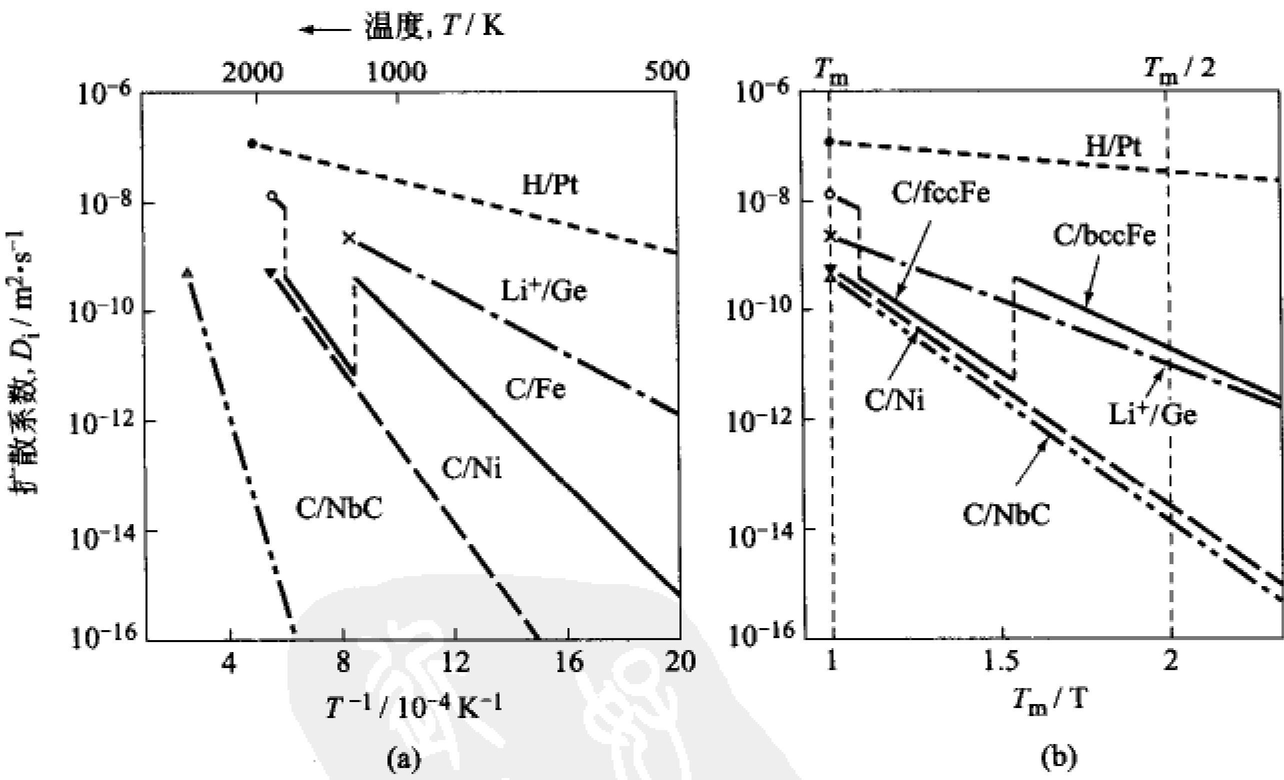


图 6.13　间隙型扩散系数

［(b) 为对于溶剂物质熔点进行归一化后的关系图］

另外，$T=T_m/2$ 时，间隙型扩散系数的数值为 $10^{-14}\sim10^{-11}$ $m^2\cdot s^{-1}$，但是与此对应的空位型扩散系数的数值却只有 $10^{-21}\sim10^{-18}$ $m^2\cdot s^{-1}$，两者

相差约 10^7 倍。特别是，氢原子的间隙型扩散具有异常高的速度，即使在常温下也能扩散相当大的距离，因此，氢有时能在结构材料的内部缺陷中聚集起来，形成孔隙，进而诱发出氢脆现象。

另外，Li^+（原子半径为 0.15 nm，离子半径为 0.078 nm）在金刚石类型结构的 Si 或 Ge 晶体中的扩散系数用点划线表示在图 6.13 中，是间隙型机制的高速扩散，所以在半导体设计中对于杂质 Li 的控制很重视。

6.4.3 表面扩散和晶界扩散

沿晶体的表面或晶界进行的扩散，要比通过晶体内部进行的扩散（晶格扩散）快得多，所以被称作"短路扩散"（如图 6.14 所示）。上述现象的扩散系数虽然因晶体的晶面或晶粒取向不同而异，但如果概观一下随机取向的数据大体上可以用式（6.50）和式（6.51）来进行近似描述[9,10]。

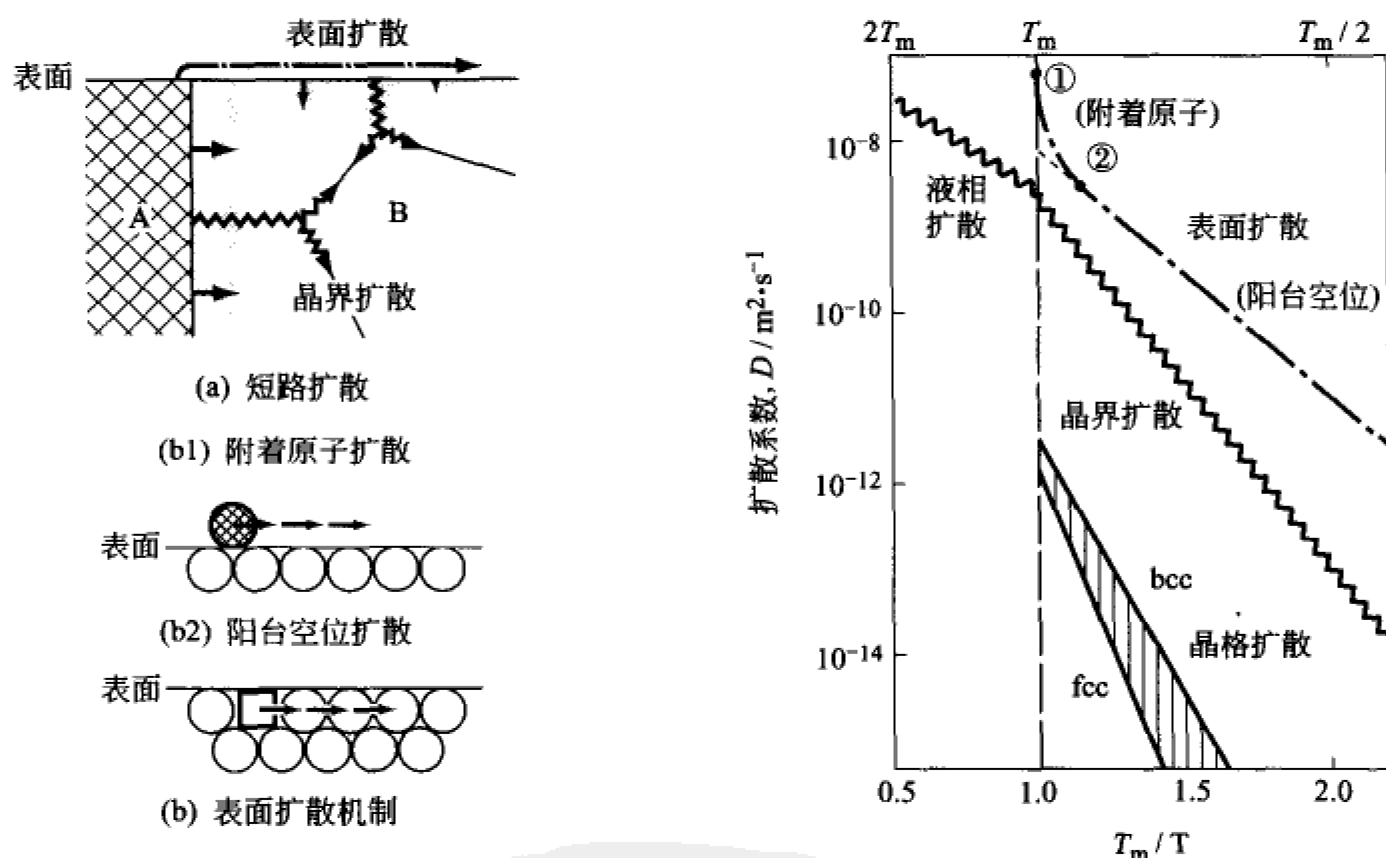


图 6.14 表面扩散、晶粒扩散和晶格扩散的比较

表面扩散系数 $$D^{surf}\approx 7\times 10^{-6}\exp\left[-\frac{56}{R}\left(\frac{T_m}{T}\right)\right] \tag{6.50}$$

晶界扩散系数 $$D^{gb}\approx 4\times 10^{-5}\exp\left[-\frac{82}{R}\left(\frac{T_m}{T}\right)\right] \tag{6.51}$$

表面扩散如图 6.14(b2) 所示，是由暴露在晶体表面的空位（阳台空位）的迁移完成的，但是，当处于稍低于熔点的温度时，如图 6.14(b1) 所

示，附着在晶体表面上的原子增加，因而扩散系数的数值将偏离式（6.50）而表现出急剧增加。

另一方面，晶界扩散系数与处于熔点 T_m 的液相扩散系数近乎相同，而且无论晶体结构是 bcc 还是 fcc，其晶界的扩散系数却几乎都是一样的。这一点似乎暗示着，随机晶界的结构是处于类似非晶态的状况。

［例题 6.11］ 试考察利用多晶体试样进行自扩散实验时所测得的整体扩散系数，这时使用了 3 种平均晶粒尺寸的样品：100 μm、10 μm 和 1 μm。这时假设晶粒间界是厚度为 3 个原子直径（$\delta=7.5\times10^{-10}$ m）的随机晶界。

［解］ 对这个问题要进行严格解析将是十分复杂的，所以，这里只借用一种简略的解法[7]。

首先，将这个多晶体看成是由尺寸为 $2\bar{R}$ 的多棱柱晶粒和厚度为 δ 的薄板状晶界所组成的复合体，然后分析沿棱柱主轴方向的稳态扩散。在垂直于扩散方向的截面上，晶粒的面积为 $(2\bar{R})^2=4\bar{R}^2$。分配在每个晶粒上的晶界截面积为 $4\times2\bar{R}\times(\delta/2)=4\bar{R}\delta$，所以，晶内和晶界的截面积的比例如下。

$$\left.\begin{aligned} f_{\text{lat}}&=\frac{4\bar{R}^2}{4\bar{R}^2+4\bar{R}\delta}=\frac{\bar{R}}{\bar{R}+\delta}\\ f_{\text{gb}}&=\frac{4\bar{R}\delta}{4\bar{R}^2+4\bar{R}\delta}=\frac{\delta}{\bar{R}+\delta}\end{aligned}\right\} \tag{6.52}$$

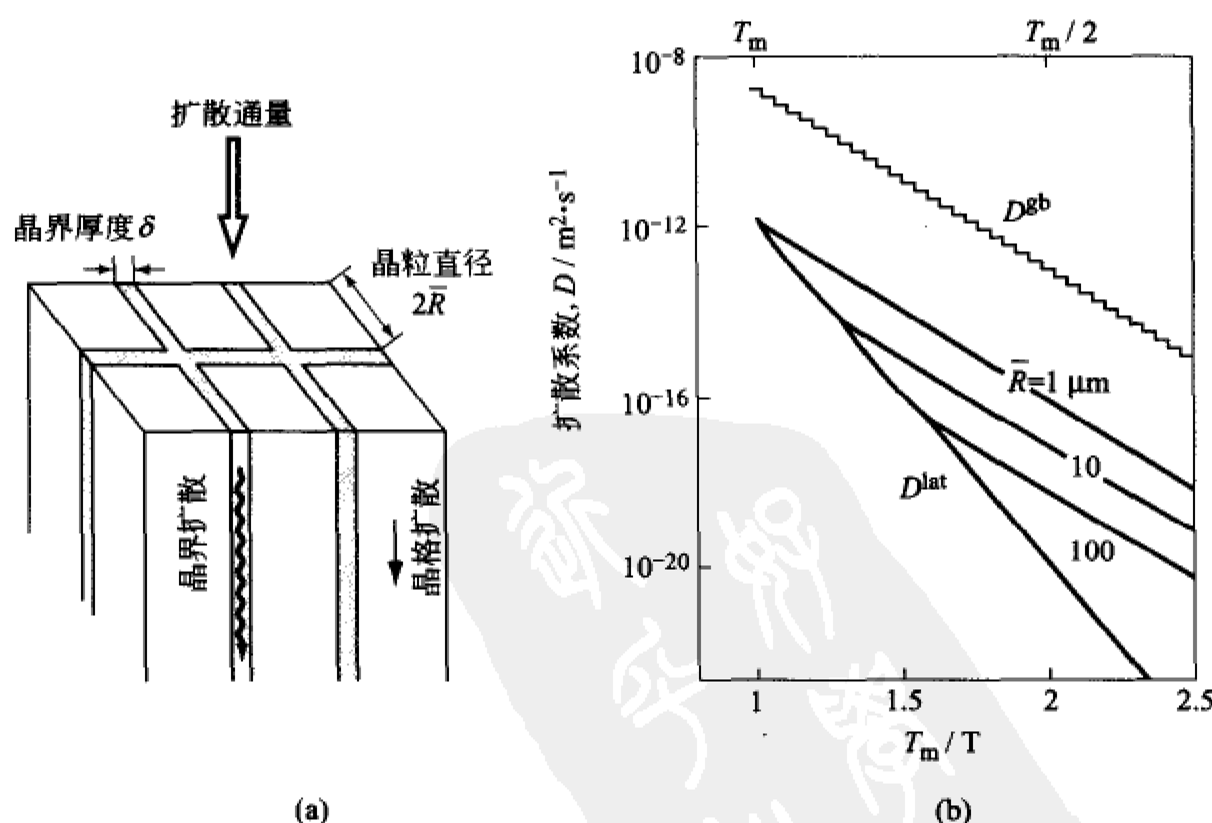


图 6.15　晶粒尺寸与整体扩散系数的关系

一般来说，并列复合体中的稳态传输现象可以认为符合“加和定律”，所以整体扩散系数 D 与晶内、晶界扩散系数 D^{lat}、D^{gb}之间的关系为

$$D \approx f_{lat} \cdot D^{lat} + f_{gb} \cdot D^{gb} = \left(\frac{\overline{R}}{\overline{R}+\delta}\right) D^{lat} + \left(\frac{\delta}{\overline{R}+\delta}\right) D^{gb} \tag{6.53}$$

图 6.15(b) 所示是晶内和晶界的扩散系数用下式来近似表达时的计算结果，当晶粒的平均半径小于 10 μm 时晶界的影响变得显著起来。

$$D^{lat} = 10^{-4} \exp\left[-\frac{150}{R}\left(\frac{T_m}{T}\right)\right]$$

$$D^{gb} = 4 \times 10^{-5} \exp\left[-\frac{82}{R}\left(\frac{T_m}{T}\right)\right]$$

但是，也应该注意到，在进行这样的实验时，为使试样中获得很细的晶粒尺寸，通常是需要通过钉扎作用来抑制晶粒的长大的。

参考文献

(1) 小岩昌宏：拡散研究の歩み，まてりあ，**37** (1998)，347.

(2) A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall：Trans. AIME.，**171** (1947)，130.

(3) L. S. Darken：Trans. AIME.，**175** (1948)，184.

(4) L. S. Darken：Trans. AIME.，**180** (1949)，430.

(5) J. Groh and G. V. Hevesy：Ann. Physik，**65** (1921)，216.

(6) P. G. Shewmon：*Diffusion in Solids*，McGraw-Hill，(1963)；笛木和雄，北澤宏一共訳：固体内の拡散，コロナ社，(1976).

(7) D. V. Ragone：*Thermodynamics of Materials*，John Wiley，(1995). 寺尾光身監訳：材料の物理化学Ⅱ，丸善，(1996)，73-105，139-178.

(8) W. D. Kingery，H. K. Bowen and D. R. Uhlmann：*Introducion to Ceramics*，John Wiley (1976)，217-264.

(9) H. Gleiter and B. Chalmer：*High-Angle Grain Boundaries*，Progress in Mateials Science，**16** (1972)，77～112.

(10) N. A. Gjostein：*Short Circuit Diffusion*，ASM Seminar on Diffusion，(1973)，241-274.

演练习题

6.1 爱因斯坦分析了微粒子的布朗运动，导出了下面的公式。

平均迁移距离 $\bar{z} = \sqrt{2Dt}$

扩散系数 $$D=\frac{RT}{N_0}\cdot\frac{1}{6\pi r\eta}$$

这里，N_0 为阿伏伽德罗常数；r 为粒子半径；η 为黏度系数。试推算在 293 K 的水（或 1823 K 的铁水）中悬浮着的微粒子（$r=0.1\ \mu m$）于 100 s 的时间内迁移的距离。这时，黏度系数 η(水)$=10^{-3}$ Pa·s，η(铁水)$=5\times10^{-3}$ Pa·s。　　[答案：在水中和铁水中均为 $\bar{z}\approx 20\ \mu m$]

6.2　A-B 系具有如图 6.16(a) 所示相图，将 A 和 B 焊合起来制成扩散偶，在温度 T 下长时间加热扩散后，其组织样式是像图 6.16(b) 中ⓐ所示的样子，还是像ⓑ所示的样子？

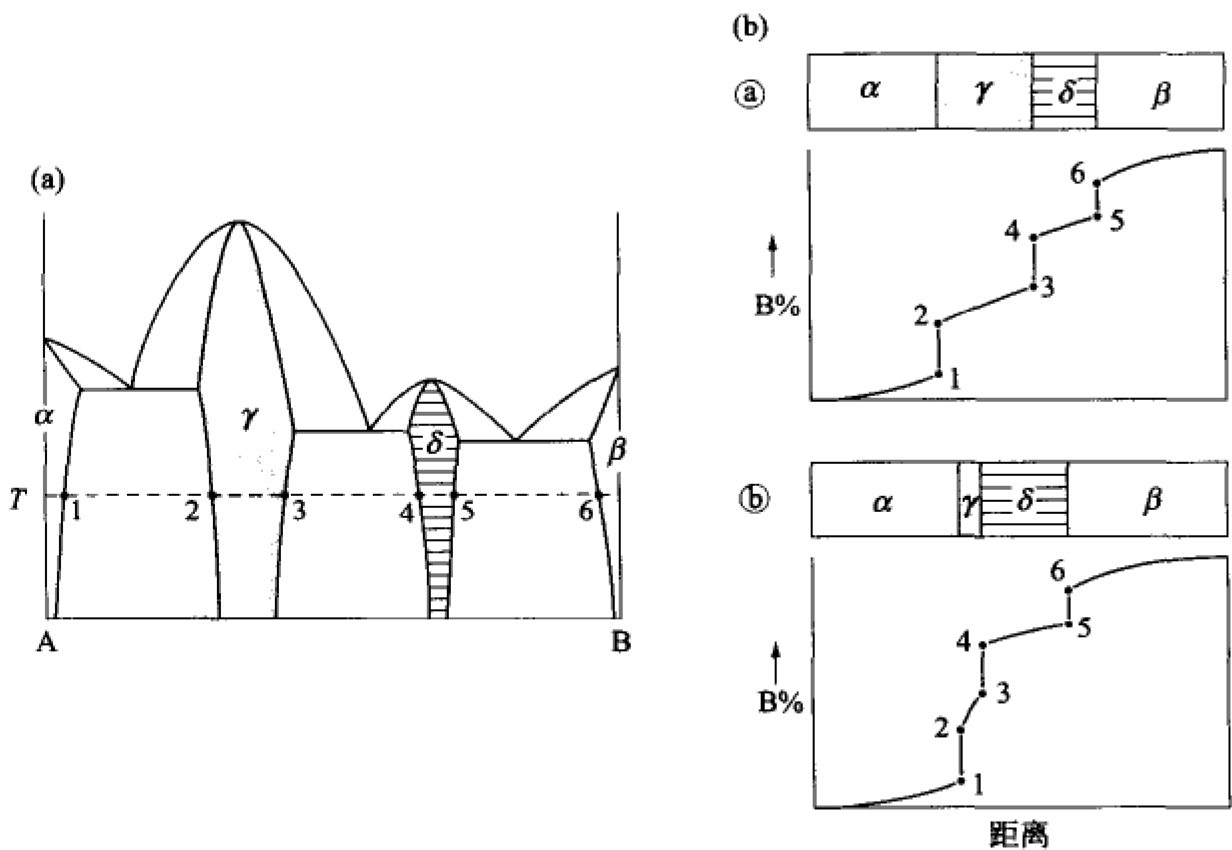


图 6.16　A-B 系多相扩散偶的构成和浓度-距离曲线

提示：多相扩散偶中各相的厚度，大体上与扩散系数的 1/2 次方成正比。

6.3　将合金退火或者回火时，加热温度 T 和加热时间 t 之间服从下面的关系，即使处理制度变成了 T' 和 t'，也可以获得大体上同样的组织，试考察其原因。这里，C 是材料的固有数值。

$$T(\log t+C)=T'(\log t'+C)$$ 　　[Hollomon-Jaffe 公式，1945 年]

提示：基于扩散的组织变化基本参数是扩散距离 $\bar{z}(=\sqrt{2Dt})$，因此，包含在 $2Dt$ 中的温度 T 与时间 t 之间的关系为

$$t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = t_0$$

将 t_0 取对数，令 $C=-\log t_0$，于是导出了题目中的关系式。

$$T(\log t + C) = Q/(R \cdot \ln 10)$$

6.4 试推算在 γFe-C 系中加入 3%（摩尔）Cr 时，C 原子扩散系数发生的变化。这时，C 原子与 Cr 原子之间的结合能 $\Delta\varepsilon_{CrC} \approx -11\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$。

提示：由式（3.62）可以知道，被 Cr 原子捕捉的 C 原子的比率为

$$f_C^{Cr} = \frac{z' x_{Cr} \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{CrC}}{RT}\right)}{1 - z' x_{Cr}\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_{CrC}}{RT}\right)\right]} \approx 0.45 \qquad (T=1000\ \mathrm{K})$$

这里，z'为与 Cr 原子的最近邻晶格结点个数（=6）。假定被捕获的 C 原子是不能扩散的，则扩散系数为

$$D_C^{\gamma} \approx (D_C^{\gamma})_{Fe\text{-}C} \cdot (1 - f_C^{Cr}) \approx (D_C^{\gamma})_{Fe\text{-}C} \cdot 0.55$$

但是，C 原子的扩散激活能 $Q_C \approx 155\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，与 $\Delta\varepsilon_{CrC}$ 相比，要高出非常多，所以，实际上前面的“C 原子不能扩散”这一假定是不正确的，D_C^{γ} 的数值是几乎不因 Cr 的添加而变化的。

但是，αFe 中氢的扩散情况则不同，此时的扩散激活能 $Q_H \approx 8\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，与此相对应的 $\Delta\varepsilon_{CrH} \approx -7\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$，因此捕获效果将十分显著。



备忘之页（6）

扩散通道

如果把由扩散引起的各相的变化描绘在浓度三角形上，画出扩散通道，则会使对扩散过程内容的理解变得更加清晰。下面给出代表性实例。

（1）扩散通道的迂回

如图 6(a) 所示。

钢板在熔融 Zn 中热浸镀锌时，有可能生成由 $\Gamma(Fe_5Zn_8)$、$\delta(FeZn_{10})$ 相层构成的扩散层。这些化合物很脆，将造成钢板镀后冲压加工时的剥离和龟裂。这时，如果在 Zn 浴中加入 0.2%左右的 Al，Al 将向 Fe-Zn 的界面上聚集，生成 B2(FeAl) 或 $\eta(Fe_2Al_5)$ 相薄膜，即扩散通道发生大迂回，其结果是抑制了富锌扩散层的形成，减轻加工性能的恶化。

（2）扩散通道的复线化

如图 6(b) 所示。

Cu-Al 固溶体在弱氧化性气氛中加热时，氧原子通过间隙型扩散形成 Al_2O_3。这时，扩散通道分展成 Cu 侧的 2→3→4 到 Al_2O_3 侧的 2′→3′→4′ 的复线，而微观组织则成为 Cu 基体中析出 Al_2O_3 粒子的弥散组织。

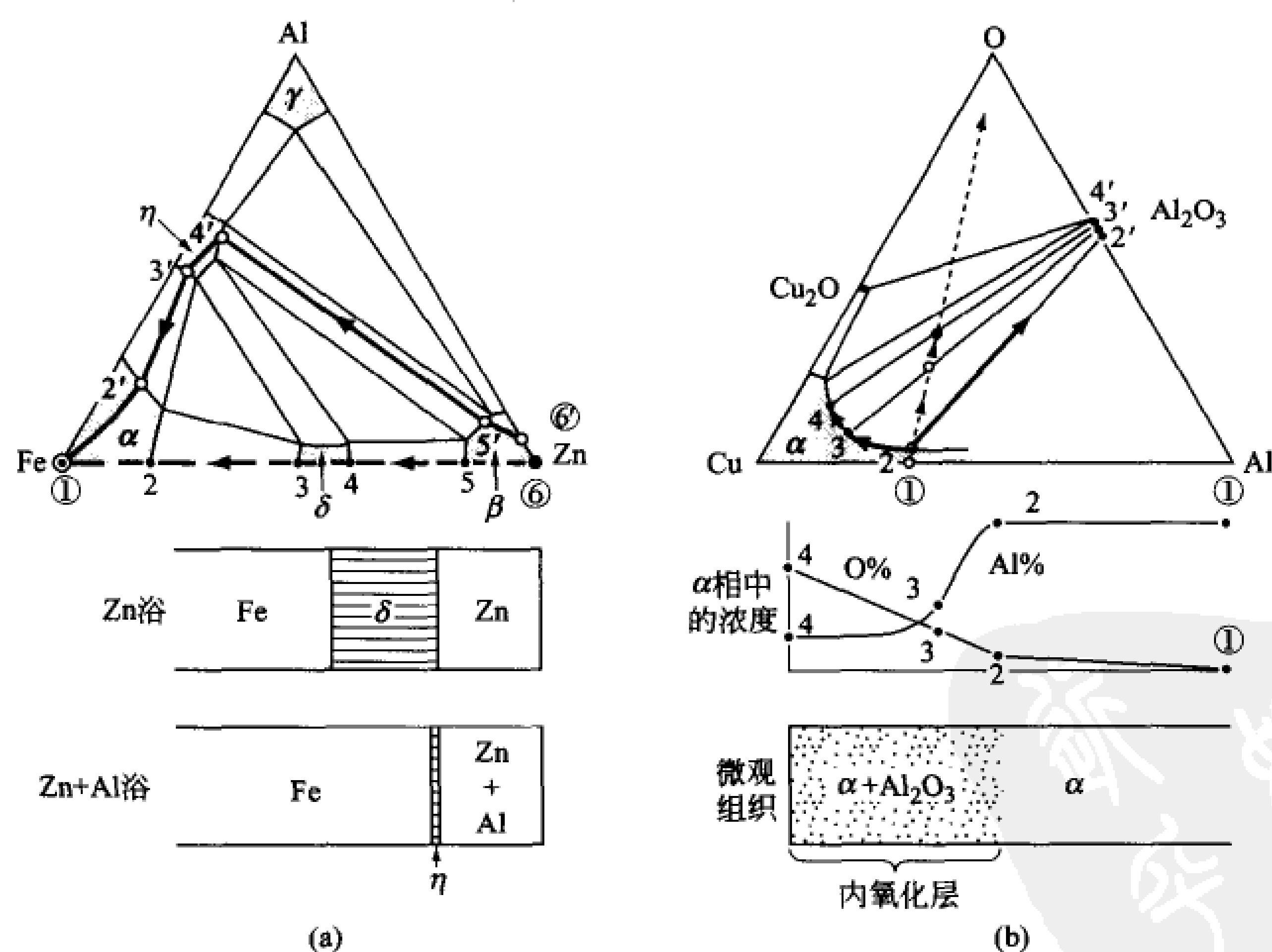


图 6 （a）熔融镀 Zn 时的扩散通道（省略了若干化合物）；（b）Cu-Al 固溶体内氧化（internal oxidation）时的扩散通道

7 有序化的热力学

1930～1960 年前后，应用统计热力学来认识物质本性的“物性理论”十分盛行，而“有序化转变的热力学”就是其中的一个重要内容。以 B-W-G 模型为代表的各种精致的理论一个个相继出现，对于材料科学的进步给予了十分显著的贡献。

本章中要学习先贤们开拓的解析方法要点，数学公式将大量出现，但是不被演算所迷惑，始终抓住问题的核心和脉络才是最重要的。

7.1 有序化现象

7.1.1 微观组织的有序化

微观组织中常常发生与通常所说的“相变”性质完全不同的一种“有序化”现象。图 7.1 所示的就是其代表性实例，其中（a）是液晶的“向列-近晶转变”(nematic→smectic)，就属于细长高分子排列上的变化；（b）是磁性转变，即自旋磁矩取向的有序化；（c）是本章要讨论的原子配置的有序化。

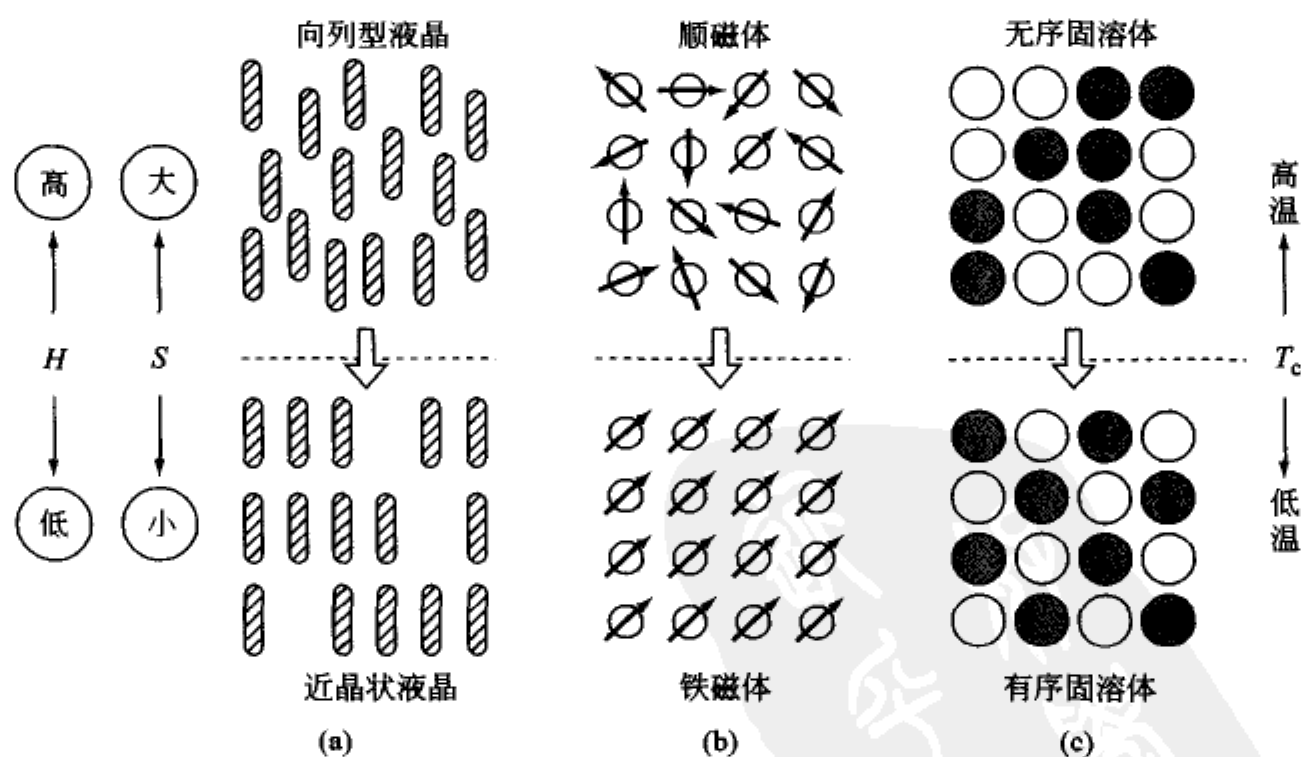


图 7.1 典型的有序化现象

无序状态就是一种无规则排列状态，所以熵 S 比较大，焓 H 也比较大；

相反地，有序状态 S 比较小，焓 H 也小。这样一来，自由能 $G(=H-TS)$ 的数值便是：在高温下无序态自由能低，低温下有序态自由能低，所以伴随着升温或者降温将要发生下述的状态变化。把这种变化叫做有规则-无规则迁移，或者叫做有序-无序转变（order-disorder transition）。

$$(低温)有序状态 \rightleftharpoons 无序状态(高温)$$

这种有序化现象是 1923 年用 X 射线衍射法确认的，其发现者就是后来在钢铁材料的贝氏体组织研究方面特别有名的贝茵（E. C. Bain）。他在 Cu-25%（摩尔分数）Au 固溶体的 X 射线衍射谱中，发现了 fcc 固溶体中本来不应该出现的（100）和（110）等衍射线。其原因正是由于 Cu 原子和 Au 原子位置配置上的有序化[1]。

同样的有序化现象也发生在 Cu-Zn 系 bcc 固溶体和 Mg-Cd 系 hcp 固溶体中（如图 7.2 所示），所有这些有序固溶体被统称为有序相（ordered phase）。

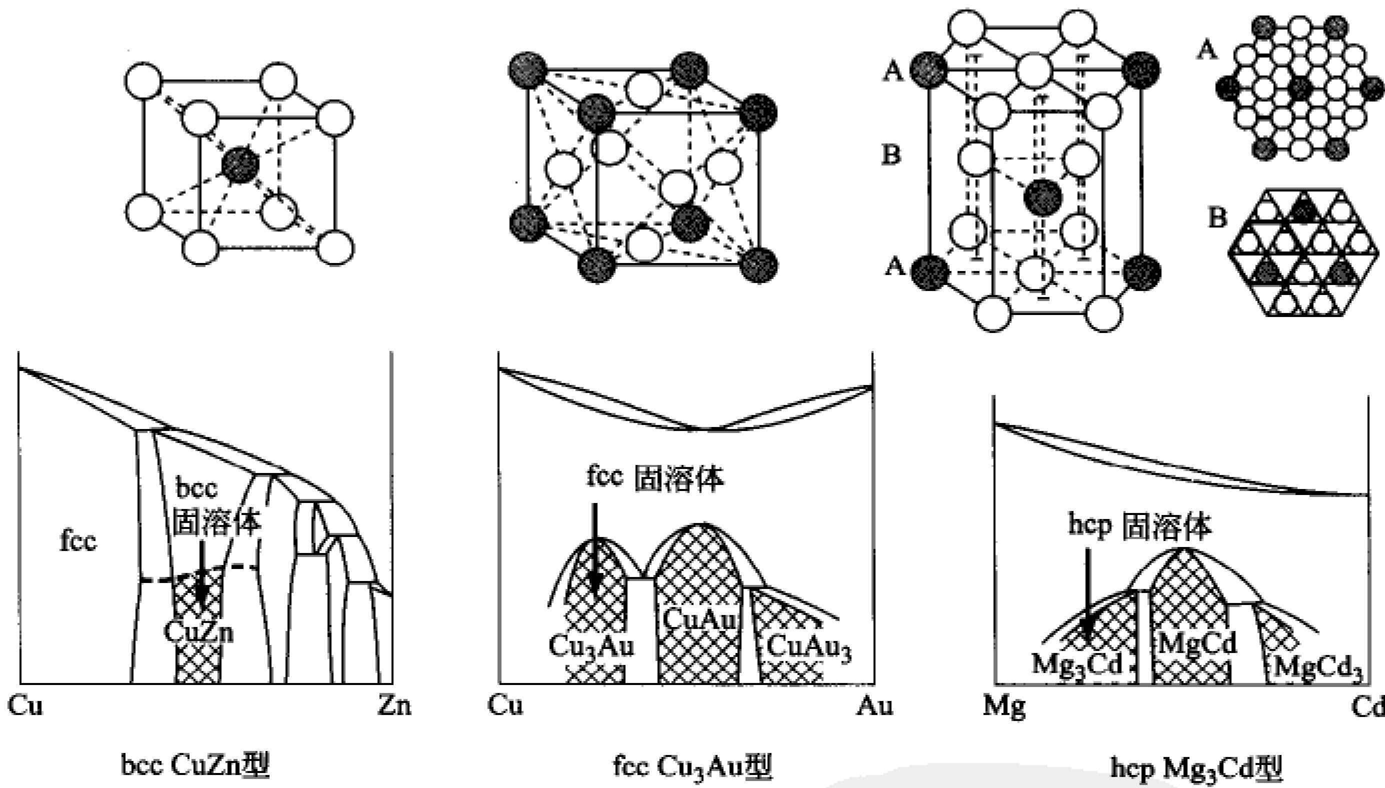


图 7.2 具有代表性有序相的合金系

7.1.2 短程有序化

原子配置的有序化现象，可以用长程的和短程的两种有序化模型来加以描述和分析。

前者中有一种被称为 B-W-G 模型。如图 7.3(b) 所示，它把晶格看成是由几个亚点阵（sublattice）构成的复合点阵，可以分别根据亚点阵上的 A

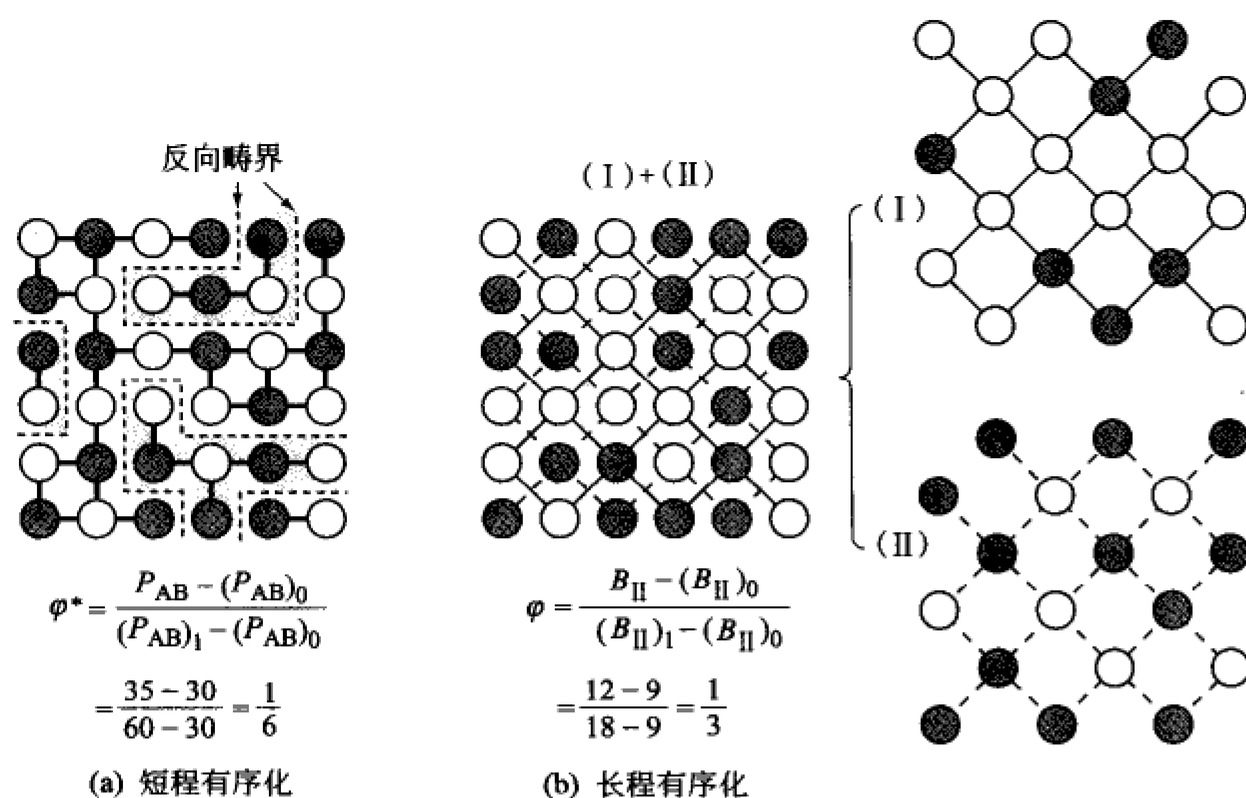


图 7.3 短程和长程有序化的二维模型
短程模型中关注 A—B 键的键数（P_{AB}）；
而长程模型则根据亚点阵上的配置数（例如 B_{II}）来确定有序度

（或 B）原子的数目来确定有序度（φ）。关于这种模型，在 7.2～7.4 各节还要详细讨论，所以这里还是先就后一种“短程有序化”进行考察。

在分析短程有序化的时候，关注的是 A—B 键的数目（P_{AB}），并给出有序度的定义如下。

短程有序度
$$\varphi^*=\frac{P_{AB}-(P_{AB})_0}{(P_{AB})_1-(P_{AB})_0} \tag{7.1}$$

这里，$(P_{AB})_1$ 和 $(P_{AB})_0$ 是有序度 $\varphi^*=1$ 和 $\varphi^*=0$ 时的 A—B 键的数目。

对于 A∶B=1∶1 的固溶体，原子总数为 N，各原子的最近邻数为 z，键总数为 $zN/2$。在完全有序化的状态下，所有的 A、B 原子都是成对配置的，所以 $(P_{AB})_1=zN/2$。在完全无序的状态下，只有一半的键数是 A—B 键，所以 $(P_{AB})_0=zN/4$。因此，各类键的键数与有序度 φ^* 之间的关系如下。

$$\left.\begin{aligned}
&\varphi^*=\frac{P_{AB}-zN/4}{zN/2-zN/4}=\frac{P_{AB}}{zN/4}-1\\
&P_{AB}=\frac{zN}{4}(1+\varphi^*)\\
&P_{AA}=P_{BB}=\frac{zN}{8}(1-\varphi^*)
\end{aligned}\right\} \tag{7.2}$$

例如，在图 7.3(a) 所示的二维晶格中，键总数为 60，A—B 键数为 35，所以有序度 $\varphi^* = 35/30 - 1 = 1/6$。

另外，图 7.3(a) 中所示的白色和灰色区域——畴（domain），两种颜色都是有序的，但是相互之间具有相反的位相，所以用虚线标记出来的边界被称作反向畴界（anti-phase boundary，APB）。这种 APB 掺进的越多，A—B键的数目就会越少，φ^* 的值越小。相反地，APB 进行整理合并，从而畴（domain）长大的现象也可以认为是一种有序化。

为了对上述有序化进行热力学分析，如果假定“每一个键都是独立的，相互之间并不干扰”的话，那么焓 H 就可以如式（7.3）所示，用有序度（φ^*）的 1 次方关系式来表示[1]。

$$H \approx \varepsilon_{AA} P_{AA} + \varepsilon_{BB} P_{BB} + \varepsilon_{AB} P_{AB} = \frac{zN}{8}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}) + \frac{\Omega_{AB}}{4}\varphi^* \quad (7.3)$$

式（7.3）中，ε_{AA}，ε_{BB}，ε_{AB} 分别是各类原子键的每个键的能量；$\Omega_{AB} = zN[\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2]$，是表示原子间相互作用的参数，对于发生有序化的系统来说，要求 $\Omega_{AB} < 0$［参照式（3.11）］。

另外，熵 S 可按照波尔兹曼公式［式（2.34）］用式（7.4）来近似描述。这是将 $zN/2$ 个键按照 P_{AA}、P_{BB}、P_{AB} 的方式组合起来时的配置方案总数代入之后求得的。

$$\begin{aligned} S &\approx k_B \ln W = k_B \ln\left[\frac{(zN/2)!}{P_{AA}!\,P_{BB}!\,P_{AB}!}\right] \\ &\approx \frac{3zR}{4}\ln 2 - \frac{zR}{4}[(1+\varphi^*)\ln(1+\varphi^*) + (1-\varphi^*)\ln(1-\varphi^*)] \end{aligned} \quad (7.4)$$

这里，应用了斯特令近似 $\ln(n!) \approx n\ln n - n$ 和原子总数 N 为 1mol 时的关系式 $Nk_B = R$（气体常数）。

根据上述式（7.3）、式（7.4）可求出伴随短程有序化而发生的自由能的变化 $(\Delta G)_{有序化}$，以及满足极值条件 $\partial(\Delta G^*)/\partial\varphi^* = 0$ 时的平衡态有序度 φ_e^*，结果如式（7.5）和式（7.6）所示。

$$(\Delta G^*)_{有序化} = \frac{\Omega_{AB}}{4}\varphi^* + \frac{zRT}{4}[(1+\varphi^*)\ln(1+\varphi^*) + (1-\varphi^*)\ln(1-\varphi^*)] \quad (7.5)$$

[1] 通常，固相中原子之间的结合键是有很强的相互作用的，“各键相互独立”的假设，只限于原子的配置几乎是完全无序的情况，也就是说，只对于处于高温下固溶体的情况才是能够成立的。

$$\varphi_c^* = \frac{1-\exp\left(-\frac{2}{z}\frac{T_c}{T}\right)}{1+\exp\left(-\frac{2}{z}\frac{T_c}{T}\right)} \tag{7.6}$$

这里，$T_c(=-\Omega_{AB}/2R)$ 是下节（7.2）将要讨论的长程有序化临界温度。

根据式（7.6）计算的短程有序度 φ^* 如图 7.4(b) 中的细虚线所示，在低温区域随温度的提高而急剧下降；与此相反，在高温区域的下降则比较缓慢，即使达到熔点温度，φ^* 也不会变成 0。

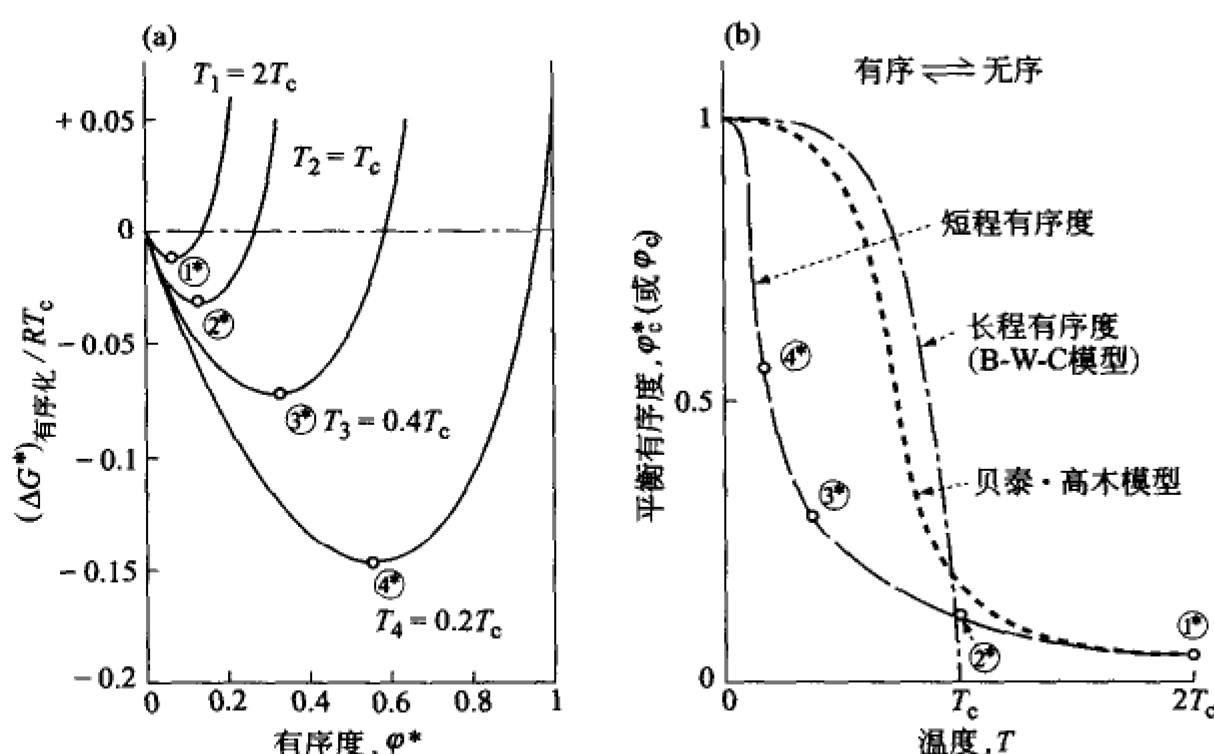


图 7.4 bcc 固溶体（A：B=1：1，$z=8$）中的短程有序化

(a) 在 $T_1\sim T_4$ 的温度下的自由能与短程有序度之间的关系［式（7.5）］；

(b) 短程有序度与长程有序度的对比

那么，以上的解析把有序化的本质解说清楚了吗？

“有序化”从本质上说，是合作现象（cooperative phenomena）的一种，它具有一旦在局域发生有序排列，就会波及到周围，直至促使全部晶体都达到有序化的特性，因此有序度应该具有在特定的临界温度附近发生急剧变化的特征，而且可以认为，上述的短程有序化是对应于高温下的小量级有序化（$\varphi^*\ll 1$）现象。

真正的高量级有序化如下节（7.2）将要说明的那样，应该用布拉格-威廉姆斯（W. L. Bragg-E. J. Williams，1934 年）和高尔斯基（W. S. Gorsky，1928 年）

提出的长程有序化模型（简称为 B-W-G 模型）来解析[2,3]。

另外，短程的和长程的有序化的思考方法是可以相互补充的，所以想把两者统一合并起来的模型由贝泰（H. A. Bethe）[4]、佛勒（R. H. Fowler）[5]、高木（Y. Takagi）[6]、菊池（R. Kikuchi）[7]等相继提了出来，关于这些统计理论的解说请参考本章末的相关文献[8~11]。

7.2 B-W-G 模型对 CuZn 型有序化的解析

有序-无序转变的代表性实例是 Cu-Zn 系中 β 相（bcc）的 CuZn 型有序化（参照图 7.2）。现在用 B-M-G 模型来解析这种有序化。

7.2.1 亚点阵与有序度

如图 7.5(a) 上图所示，可将 bcc 晶格分成由全部角顶位置构成的亚点阵 Ⅰ 和由全部体心位置构成的亚点阵 Ⅱ，现在注意 Ⅱ 亚点阵上的 B 原子的数目（B_{II}），可以定义有序度如下❶。

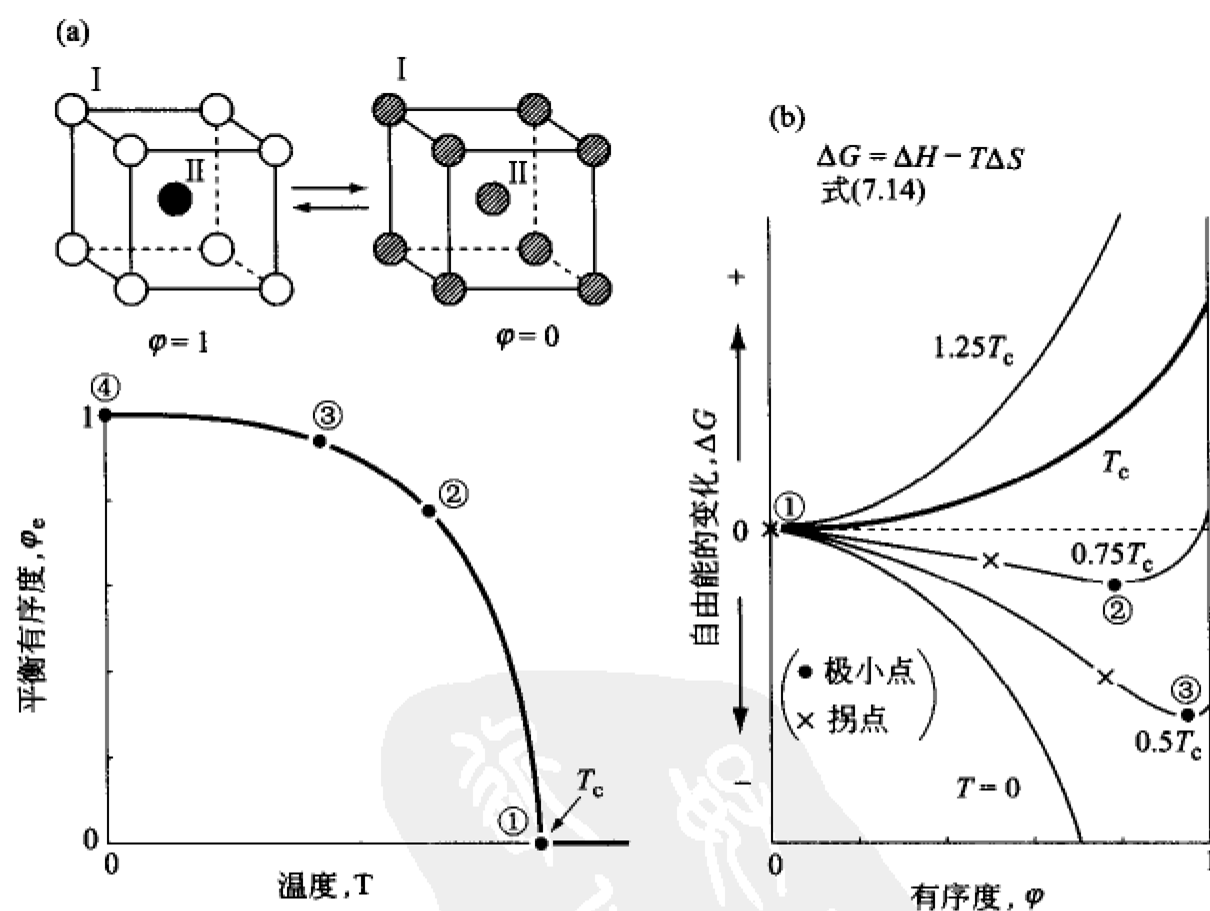


图 7.5 CuZn 型有序化的 B-W-G 模型解析

❶ 也可选用 A_{I} 代替 B_{II}，而且选择 A_{II}、B_{I} 中的任何一个也都可以。

$$\text{长程有序度} \qquad \varphi=\frac{B_{\text{II}}-(B_{\text{II}})_0}{(B_{\text{II}})_1-(B_{\text{II}})_0} \tag{7.7}$$

这里，$(B_{\text{II}})_1$ 和 $(B_{\text{II}})_0$ 分别是 $\varphi=1$ 和 $\varphi=0$ 时的 B_{II} 的数目。

bcc 晶格的角顶位置与体心位置是完全等效的，所以Ⅰ和Ⅱ两种亚点阵的结点数均为 $N/2$。完全无序的 $\varphi=0$ 的状态下，亚点阵结点的半数是 B 原子，所以，下面的关系式成立。

$$\left.\begin{aligned} &A_{\text{I}}+B_{\text{I}}=A_{\text{II}}+B_{\text{II}}=\frac{N}{2}\\ &(B_{\text{II}})_1=\frac{N}{2}\\ &(B_{\text{II}})_0=\frac{N}{4} \end{aligned}\right\} \tag{7.8}$$

把上面的式（7.7）和式（7.8）等加以整理，可以求得亚点阵上 A、B 原子的数目如下。

$$\left.\begin{aligned} &A_{\text{I}}=B_{\text{II}}=\frac{N}{4}(1+\varphi)\\ &A_{\text{II}}=B_{\text{I}}=\frac{N}{4}(1-\varphi) \end{aligned}\right\} \tag{7.9}$$

7.2.2 有序化引起的焓和熵的变化

首先，如果以每一种最近邻原子对的能量为 ε_{AA}、ε_{BB}、ε_{AB}，可以得到下面的焓 H 的近似表达式。

$$H=\varepsilon_{\text{AA}}\cdot P_{\text{AA}}+\varepsilon_{\text{BB}}\cdot P_{\text{BB}}+\varepsilon_{\text{AB}}\cdot P_{\text{AB}} \tag{7.10}$$

这里，P_{AA}、P_{BB}、P_{AB}分别是各类原子对的总数。例如，在计算 A-A 对的总数时，先假设“Ⅰ亚点阵上的 A 原子的最近邻的原子为 A 的概率等于Ⅱ亚点阵中 A 原子的平均分数”这样的随机分布，于是可以得到下面的近似式[1]。

$$P_{\text{AA}}\approx A_{\text{I}}\cdot z\left(\frac{A_{\text{II}}}{N/2}\right)=\frac{zN}{8}(1-\varphi^2) \tag{7.11}$$

---

[1] 对于发生有序化的合金系来说，在 A 原子的最近邻位置上应该有 B 原子富集的倾向，但是 B-W-G 模型却忽视这种倾向，做出了随机分布假设。这种近似方法是外斯（P. Weiss，1907 年）为了分析铁磁性现象提出的一种理论方案，所以这种处理也被称为“外斯近似”，或平均场近似（mean-field approximation）。

B-B、A-B原子对的总数也可以按照上面的方法表示成如下的形式。

$$\left.\begin{aligned} P_{BB} &\approx B_{\mathrm{I}} \cdot z\left(\frac{B_{\mathrm{II}}}{N/2}\right)=\frac{zN}{8}(1-\varphi^2) \\ P_{AB} &\approx A_{\mathrm{I}} \cdot z\left(\frac{B_{\mathrm{II}}}{N/2}\right)+A_{\mathrm{II}} \cdot z\left(\frac{B_{\mathrm{I}}}{N/2}\right)=\frac{zN}{4}(1+\varphi^2) \end{aligned}\right\} \tag{7.11'}$$

整理以上的式（7.10）、式（7.11）等各式，可以得到焓 H 的近似式（7.12）如下。

$$H=(H)_{\varphi=0}+\frac{\Omega_{AB}}{4}\varphi^2 \tag{7.12}$$

这里，$(H)_{\varphi=0}=(zN/8)(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB}+2\varepsilon_{AB})$，它是无序状态（$\varphi=0$）的焓。$\Omega_{AB}=zN[\varepsilon_{AB}-(\varepsilon_{AA}+\varepsilon_{BB})/2]$ 是A、B原子间的相互作用参数［参见式（3.11）］。当然这里也有 $\Omega_{AB}<0$，所以，伴随长程有序化的出现，焓数值的降低与 φ^2 成比例。

下面，分析有序化引起的熵的变化。根据波尔兹曼公式［式（2.34）］和式（7.9），可以获得下面的近似式（7.13）。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \ln\left[\frac{(N/2)!}{A_{\mathrm{I}}!\ B_{\mathrm{I}}!}\right]\left[\frac{(N/2)!}{A_{\mathrm{II}}!\ B_{\mathrm{II}}!}\right] \\ &= (S)_{\varphi=0}-\frac{R}{2}[(1+\varphi)\ln(1+\varphi)+(1-\varphi)\ln(1-\varphi)] \end{aligned} \tag{7.13}$$

这里，$(S)_{\varphi=0}(=R\ln 2)$ 是无序状态的熵；$R(=k_B N)$ 的数值在 N 为阿伏伽德罗常数时便成为气体常数。

7.2.3 平衡有序度

物质的平衡状态由 $G=\min$ 的条件决定，因此，由上面的式（7.12）、式（7.13）等，可求出有序化自由能，再根据极小化条件可以求出下面两个关系式。

$$\begin{aligned} (\Delta G)_{有序化} &= (\Delta H)_{有序化}-T(\Delta S)_{有序化} \\ &= \frac{\Omega_{AB}}{4}\varphi^2+\frac{RT}{2}[(1+\varphi)\ln(1+\varphi)+(1-\varphi)\ln(1-\varphi)] \end{aligned} \tag{7.14}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)_{有序化}}{\partial\varphi}\right]_{\varphi=\varphi_e}=\frac{\Omega_{AB}}{2}\varphi_e+\frac{RT}{2}\ln\left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e}\right)=0 \tag{7.15}$$

图7.5(a)、(b)所示分别对应于式（7.14）和式（7.15），特别是图

7.5(a) 很明确地表示出长程有序的特征——“在临界温度 T_c 附近的温度区间有序化急剧发生”。另外，临界点①可以根据图 7.5(b) 中 $\varphi=0$ 条件下的曲线拐点（标记×）求出，其结果如式（7.16）所示。

$$T_c=-\frac{\Omega_{AB}}{2R} \tag{7.16}$$

［例题 7.1］ 试利用 B-W-G 模型求出 A∶B=1∶1 固溶体随着 CuZn 型有序化的进行所发生的热容（比热容）变化。

［解］ 热容是焓 H 对温度 T 的微分值，所以根据式（7.12），式（7.16）可以将有序化引起的热容变化表示如下。

$$(\Delta C)_{有序化}=\frac{\mathrm{d}(\Delta H)_{有序化}}{\mathrm{d}T}=\frac{\Omega_{AB}}{2}\varphi_e\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_e}{\mathrm{d}T}\right)$$

$$=-RT_c\varphi_e\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_e}{\mathrm{d}T}\right) \tag{7.17}$$

式（7.15）中的 $\varphi_e(\mathrm{d}\varphi_e/\mathrm{d}T)$ 可以通过将式（7.15）对 T 进行微分，改写成下面的形式。

$$\varphi_e\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_e}{\mathrm{d}T}\right)=\frac{\varphi_e^2(1-\varphi_e^2)}{(1-\varphi_e^2)-(T/T_c)}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{7.18}$$

因此，热容可由式（7.19）近似表达。

$$(\Delta C)_{有序化}=R\frac{\varphi_e^2(1-\varphi_e^2)}{(T/T_c)-(1-\varphi_e^2)}\left(\frac{T_c}{T}\right) \tag{7.19}$$

图 7.6 所示是根据图 7.5 中的①～④各点温度 T 的平衡有序度 φ_e 计算

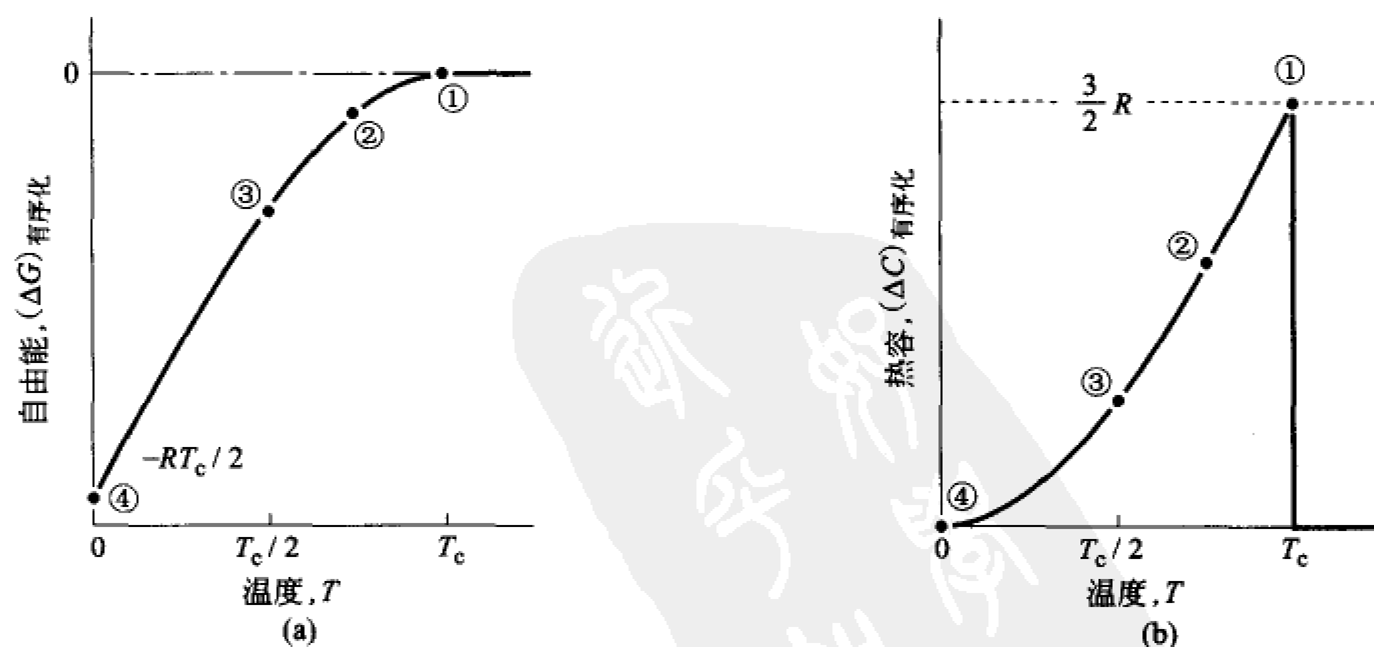


图 7.6 由 CuZn 型有序化带来的自由能变化和 λ 型热容曲线

出来的 $(\Delta G)_{有序化}$ 和 $(\Delta C)_{有序化}$ 的数值。热容曲线的形状有些像希腊字母 λ 的形状，所以被称为 λ 形热容曲线❶。

另外，为了求得临界温度下的热容数值，首先进行下面的泰勒展开 $\ln(1+x)\approx x-x^2/2+x^3/3$，再根据此展开式将式 (7.15) 近似地表示成下面的形式。

$$\frac{T_c}{T}=\frac{1}{2\varphi_e}\ln\left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e}\right)\approx 1+\frac{\varphi_e^2}{3}\quad(\varphi_e\ll 1) \tag{7.20}$$

由式 (7.20) 和式 (7.19) λ 型热容的临界值可由式 (7.21) 求得。

$$[(\Delta C)_{有序化}]_{T\to T_c}=R\frac{\varphi_e^2(1-\varphi_e)^2}{(2/3)\varphi_e^2}\left(1+\frac{\varphi_e^2}{3}\right)=\frac{3}{2}R \tag{7.21}$$

[例题 7.2] 试用 B-W-G 模型解析 A∶B≠1∶1 的 bcc 固溶体的 CuZn 型有序化，求出有序度消失时的临界温度 T_c，以及有序化热容 $[(\Delta C)_{有序化}]_{T_c}$。

[解] 将固溶体中 B 组元的分数作为 x_B，属于Ⅰ亚点阵（角顶）和Ⅱ亚点阵（体心）A、B 原子的数目之间有如下关系。

$$\left.\begin{aligned} A_{\mathrm{I}}+A_{\mathrm{II}}&=N(1-x_B)\\ B_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{II}}&=Nx_B\\ A_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{I}}&=A_{\mathrm{II}}+B_{\mathrm{II}}=\frac{N}{2}\end{aligned}\right\} \tag{7.22}$$

完全无序态下，$(B_{\mathrm{I}})_0=(B_{\mathrm{II}})_0=Nx_B/2$，完全有序态下，$(B_{\mathrm{II}})_1=Nx_B$，所以，长程有序度可由式 (7.23) 定义。

$$\varphi=\frac{B_{\mathrm{II}}-(B_{\mathrm{II}})_0}{(B_{\mathrm{II}})_1-(B_{\mathrm{II}})_0}=\frac{B_{\mathrm{II}}-Nx_B/2}{Nx_B/2} \tag{7.23}$$

根据上述，Ⅰ、Ⅱ亚点阵上的 A、B 原子的数目与有序度的关系如下。

$$\left.\begin{aligned} A_{\mathrm{I}}&=\frac{N}{2}[1-x_B(1-\varphi)]\\ A_{\mathrm{II}}&=\frac{N}{2}[1-x_B(1+\varphi)]\\ B_{\mathrm{I}}&=\frac{N}{2}x_B(1-\varphi)\\ B_{\mathrm{II}}&=\frac{N}{2}x_B(1+\varphi)\end{aligned}\right\} \tag{7.24}$$

❶ 关于 λ 形热容请参照磁性转变热力学（2.4 节）。

根据随机假设，由有序化引起的焓变可求得如下。

$$(\Delta H)_{有序化}=\Omega_{AB}x_B^2\varphi^2 \tag{7.25}$$

另外，有序化所引起的熵的变化为

$$\begin{aligned}(\Delta S)_{有序化}=-\frac{R}{2}\{&[1-x_B(1-\varphi)]\ln[1-x_B(1-\varphi)]\\&+[x_B(1-\varphi)]\ln[x_B(1-\varphi)]\\&+[1-x_B(1+\varphi)]\ln[1-x_B(1+\varphi)]\\&+[x_B(1+\varphi)]\ln[x_B(1+\varphi)]\\&-2[(1-x_B)\ln(1-x_B)+x_B\ln x_B]\}\end{aligned} \tag{7.26}$$

再进一步应用平衡条件 $(\Delta G)_{有序化}=\min$，平衡有序度与温度的关系便可以表示如下。

$$-\frac{4\Omega_{AB}}{RT}x_B\varphi_e=\ln\left\{\left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e}\right)\left[\frac{1-x_B(1-\varphi_e)}{1-x_B(1+\varphi_e)}\right]\right\} \tag{7.27}$$

为了求出 $\varphi_e\to 0$ 时的温度 T_c，首先，把式（7.27）的右边进行如下的近似处理。

$$\left.\begin{aligned}&\ln(1+\varphi_e)-\ln(1-\varphi_e)\approx 2\varphi_e+\frac{2}{3}\varphi_e^3\\&\ln[1-x_B(1-\varphi_e)]-\ln[1-x_B(1+\varphi_e)]\\&\approx 2\varphi_e\frac{x_B}{1-x_B}+\frac{2}{3}[\varphi_e x_B(1-x_B)]^3\end{aligned}\right\} \tag{7.28}$$

通过这样的近似，式（7.27）可简化成如下的形式。

$$-\frac{\Omega_{AB}}{RT}\approx\frac{1}{2x_B(1-x_B)}+\left[\frac{x_B^3+(1-x_B)^3}{12x_B(1-x_B)^3}\right]\varphi_e^2 \tag{7.29}$$

在临界温度，式（7.29）右侧的第 2 项将消失，所以，T_c 可以表示成如下的抛物线方程的形式［参见图 7.7（a）所示］。

$$T_c=-\frac{2\Omega_{AB}}{R}x_B(1-x_B) \tag{7.30}$$

另外，根据由有序化引起的热容公式（7.25）可得式（7.31）。

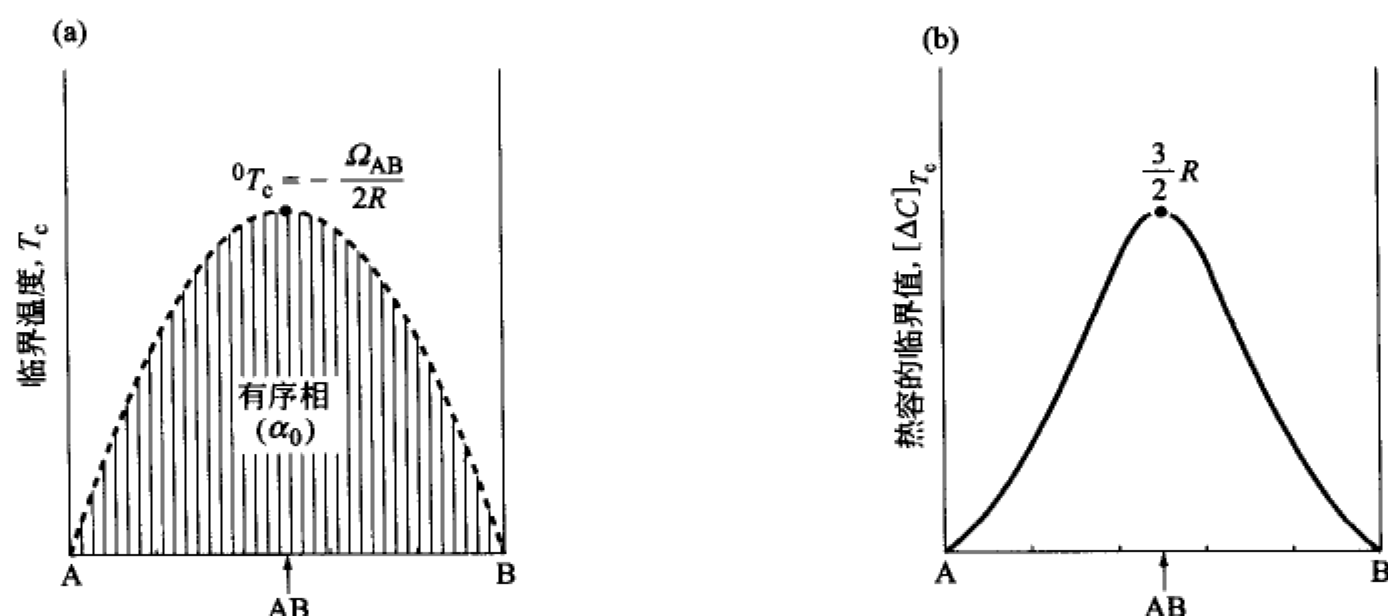


图 7.7 A-B 系固溶体中的 CuZn 型有序相的存在区间和各种成分固溶体的 λ 型热容的临界值

$$(\Delta C)_{有序化}=\frac{\mathrm{d}(\Delta H)_{有序化}}{\mathrm{d}T}=2\Omega_{AB}x_B^2\varphi_e\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_e}{\mathrm{d}T}\right) \tag{7.31}$$

将式（7.29）的两边对 T 微分，可以把式（7.31）中的有序度项 $\varphi_e(\mathrm{d}\varphi_e/\mathrm{d}T)$表示成如下的形式。

$$\varphi_e\left(\frac{\mathrm{d}\varphi_e}{\mathrm{d}T}\right)=\frac{3\Omega_{AB}}{RT^2}\left[\frac{x_B(1-x_B)^3}{x_B^3+(1-x_B)^3}\right] \tag{7.32}$$

将以上的式（7.30）～式（7.32）加以整理，并使 $T\to T_c$，可以求出处于临界温度的有序化热容值如式（7.33）。

$$[(\Delta C)_{有序化}]_{T_c}=\frac{3}{2}R\left[\frac{x_B(1-x_B)}{x_B^3+(1-x_B)^3}\right] \tag{7.33}$$

如图 7.7（b）所示，式（7.33）接近于一个等边三角形，其顶点为A∶B=1∶1。

7.3 B-W-G 模型对 Cu_3Au 型有序化的解析

还有一种典型的有序化是 fcc 固溶体的 Cu_3Au 型有序化（见图 7.2 所示）。为了用 B-W-G 模型进行解析，把 fcc 晶格分成由全部面心位置［图 7.8（a 上）的标记◦］和全部角顶位置（标记•）构成的两个亚点阵，各自的晶格结点总数分别为：Ⅰ亚点阵（面心）上 $3N/4$；Ⅱ亚点阵（角顶）上 $N/4$。另外，Ⅰ亚点阵上一个结点的 12 个最近邻结点中，只有 4 个是在Ⅱ亚点阵上，其余的 8 个是在Ⅰ亚点阵上。这样一来，Ⅰ和Ⅱ两个亚点阵是

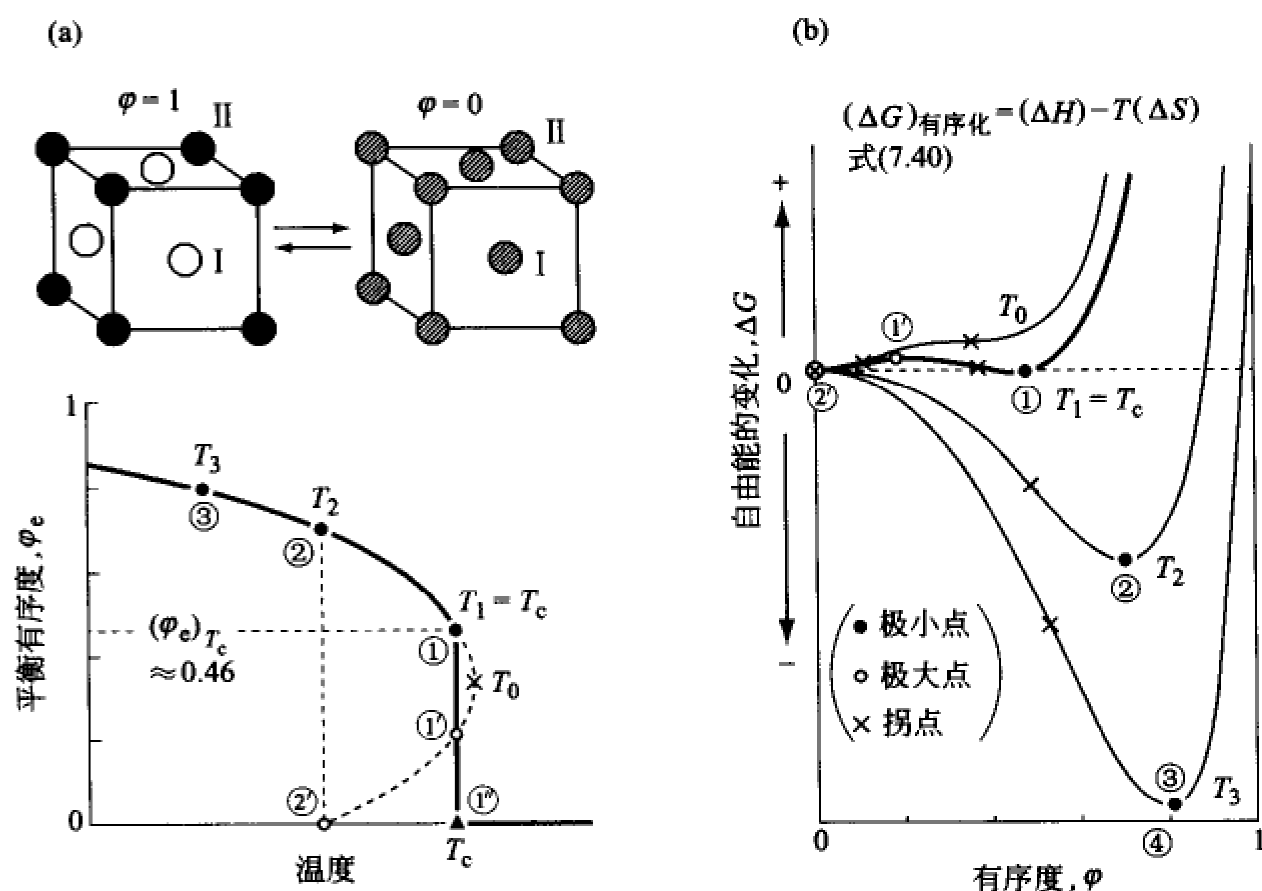


图 7.8 Cu_3Au 型有序化的 B-W-G 模型解析

不对等的，正因为如此，才引起了特殊的“不连续有序化”现象。

7.3.1 有序度与原子对的数目

若Ⅰ和Ⅱ两个亚点阵上的 A、B 原子的数目分别记作 A_{I}、A_{II}、B_{I}、B_{II}，则有下面的关系成立。

$$\left.\begin{aligned} A_{\mathrm{I}}+A_{\mathrm{II}}=A_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{I}}=\frac{3N}{4} \\ B_{\mathrm{I}}+B_{\mathrm{II}}=A_{\mathrm{II}}+B_{\mathrm{II}}=\frac{N}{4} \end{aligned}\right\} \tag{7.34}$$

另外，参照式（7.7）的形式，有序度的定义式如式（7.35）。

$$\text{长程有序度}=\varphi=\frac{B_{\mathrm{II}}-(B_{\mathrm{II}})_0}{(B_{\mathrm{II}})_1-(B_{\mathrm{II}})_0}=\frac{B_{\mathrm{II}}-N/16}{3N/16} \tag{7.35}$$

这里，$(B_{\mathrm{II}})_1=N/4$ 和 $(B_{\mathrm{II}})_0=N/16$，分别是 $\varphi=1$ 和 $\varphi=0$ 时的 B_{II} 的数目。应用这个有序度 φ，可以描述Ⅰ和Ⅱ两个亚点阵上的 A、B 原子的数目如下。

$$\left.\begin{aligned} A_{\mathrm{I}} &= \frac{3N}{16}(3+\varphi) \\ A_{\mathrm{II}} &= \frac{3N}{16}(1-\varphi) \\ B_{\mathrm{I}} &= \frac{3N}{16}(1-\varphi) \\ B_{\mathrm{II}} &= \frac{N}{16}(1+3\varphi) \end{aligned}\right\} \tag{7.36}$$

进一步应用随机分布假设，可以近似表示最近邻原子对的数目如下。

$$\left.\begin{aligned} P_{\mathrm{AA}} &= A_{\mathrm{II}}\cdot 12\cdot[A_{\mathrm{I}}/(3N/4)]+(A_{\mathrm{I}}/2)\cdot 8\cdot[A_{\mathrm{I}}/(3N/4)] \\ &= (3N/8)(9-\varphi^2) \\ P_{\mathrm{BB}} &= B_{\mathrm{II}}\cdot 12\cdot[B_{\mathrm{I}}/(3N/4)]+(B_{\mathrm{I}}/2)\cdot 8\cdot[B_{\mathrm{I}}/(3N/4)] \\ &= (3N/8)(1-\varphi^2) \\ P_{\mathrm{AB}} &= A_{\mathrm{II}}\cdot 12\cdot[B_{\mathrm{I}}/(3N/4)]+B_{\mathrm{II}}\cdot 12\cdot[A_{\mathrm{I}}/(3N/4)] \\ &\quad +A_{\mathrm{I}}\cdot 8\cdot[B_{\mathrm{I}}/(3N/4)]=(3N/4)(3+\varphi^2) \end{aligned}\right\} \tag{7.37}$$

7.3.2 有序化引起的自由能变化

根据式（7.37），焓 H 的变化正比于 φ^2，如式（7.38）所示。

$$H=\varepsilon_{\mathrm{AA}}P_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}}P_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{AB}}P_{\mathrm{AB}}=(H)_{\varphi=0}+\frac{\Omega_{\mathrm{AB}}}{16}\varphi^2 \tag{7.38}$$

这里，$(H)_{\varphi=0}=(3N/8)(9\varepsilon_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}}+6\varepsilon_{\mathrm{AB}})$是无序状态下的焓。$\Omega_{\mathrm{AB}}=12N[\varepsilon_{\mathrm{AB}}-(\varepsilon_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}})/2]$是相互作用参数。

另外，按照与式（7.13）同样的推导方法，可求得熵 S 如下。

$$S=(S)_{\varphi=0}-\frac{R}{16}\left[9\left(1+\frac{\varphi}{3}\right)\ln\left(1+\frac{\varphi}{3}\right)+6(1-\varphi)\ln(1-\varphi)+(1+3\varphi)\ln(1+3\varphi)\right] \tag{7.39}$$

根据上面所述，由有序化引起的自由能变化的近似式如下。

$$\begin{aligned}(\Delta G)_{\text{有序化}}=\frac{\Omega_{\mathrm{AB}}}{16}\varphi^2+\frac{RT}{16}\Big[&9\left(1+\frac{\varphi}{3}\right)\ln\left(1+\frac{\varphi}{3}\right) \\ &+6(1-\varphi)\ln(1-\varphi)+(1+3\varphi)\ln(1+3\varphi)\Big]\end{aligned} \tag{7.40}$$

7.3.3 平衡有序度的不连续变化

根据$\partial(\Delta G_{\text{有序化}})/\partial\varphi=0$的条件，求得的平衡有序度与温度的关系如式

(7.41) 所示。

$$-\frac{2\Omega_{AB}}{3RT}\varphi_e=\ln\left[\frac{(1+\varphi_e/3)(1+3\varphi_e)}{(1-\varphi_e)^2}\right] \tag{7.41}$$

图 7.8(a) 下图表明，式 (7.41) 在 $T_2\sim T_0$ 的温度区间，有两组解（即②和②、①和①等)。不过，如果从 $(\Delta G)_{有序化}$ 与有序度 φ 的关系［见图 7.8(b) 所示］来看，可知②和①是极大点，再者，在 $T_1\sim T_0$ 的温度之间 $(\Delta G)_{有序化}>0$，所以，真正的临界温度 T_c 只有 T_1，而且在这个温度下有序度 φ_e 从标记•的①点到标记▴的①点（即 $\varphi_e=0$）发生不连续变化。①点温度和有序度可以按下面的各式计算。

临界温度 $T_c=T_1=-\dfrac{\Omega_{AB}}{7.3R}$

临界有序度 $(\varphi_e)_{T_c}=0.46$

为了总结以上的解析，下面讨论一个例题。

［例题 7.3］ Ti 的同素异晶相变 $[\alpha(\mathrm{hcp})\xrightleftharpoons{1156\mathrm{K}}\beta(\mathrm{bcc})]$ 伴随着自由能的变化，与 CuZn 型的有序化所带来的自由能变化不同，前者是 1 级相变，后者是 2 级相变。试考察这样划分的理由并从同样的视点出发对 Cu_3Au 型有序化进行分析讨论。

［解］ ①在过冷度 (ΔT) 小的领域，由同素异晶相变引起的自由能变化如式 (7.42) 所示，是与过冷度 ΔT 成比例的。

$$\Delta G^{\beta\to\alpha}\approx\left[\frac{\mathrm{d}(G^\alpha-G^\beta)}{\mathrm{d}T}\right]_{T_c}\cdot\Delta T=-\left(\frac{\Delta H^{\alpha/\beta}}{T_c}\right)\cdot\Delta T \tag{7.42}$$

这里，$\Delta H^{\alpha/\beta}$是 $\beta\to\alpha$ 相变引起的焓变（即相变潜热），对于 Ti 的固态相变来说，$\Delta H^{\alpha/\beta}_{Ti}=4.1\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，所以，$\Delta T$ 的系数 $\Delta H^{\alpha/\beta}_{Ti}/T_c=3.55\mathrm{J\cdot mol^{-1}K^{-1}}=0.43R$。

② 伴随 CuZn 型有序化的自由能变化可以用下面的式 (7.14) 描述。

$$(\Delta G)_{CuZn}=\frac{\Omega_{CuZn}}{4}\varphi^2+\frac{RT}{2}[(1+\varphi)\ln(1+\varphi)+(1-\varphi)\ln(1-\varphi)]$$

将此式利用下面的泰勒展开 $\ln(1+x)\approx x-x^2/2$，以及式 (7.16) $\Omega_{AB}=-2RT_c$加以整理，可以得到下式。

$$(\Delta G)_{CuZn}\approx-\frac{R}{2}(T_c-T)\varphi^2=-\frac{R}{2}\Delta T\varphi^2$$

另外，如果用上面的泰勒展开式来进一步整理有序度 φ 与温度 T 的关系式，即式（7.15），将可以求出 φ 与温度 ΔT 之间的关系式。

$$-\frac{\Omega_{CuZn}}{2}\varphi=\frac{RT}{2}\ln\left(\frac{1+\varphi}{1-\varphi}\right) \Rightarrow \varphi^2\approx 3\frac{T_c-T}{T}=3\frac{\Delta T}{T}$$

因而，CuZn 型有序化所引起的自由能变化在临界温度 T_c 附近，如下面关系式（7.43）所示，是与 $(\Delta T)^2$ 成比例的。

$$(\Delta G)_{CuZn}\approx-\frac{3R}{2T_c}(\Delta T)^2 \tag{7.43}$$

通过以上分析可知，由于 Ti 的固态相变的自由能变化与 ΔT 成比例，而 CuZn 型有序化的自由能变化与 $(\Delta T)^2$ 成比例，所以它们分别被称为 1 级和 2 级相变。

③ 对于 Cu_3Au 型有序化而言，在临界温度 T_c 之下，有序度 φ 发生 0→0.46 的不连续变化，因而产生下面的焓变（即所谓的潜热）。

$$(\Delta H)_{Cu_3Au}=\frac{\Omega_{CuAu}}{16}\varphi^2=-\frac{7.3RT_c}{16}(0.46)^2=0.096RT_c$$

但是，有序度 φ 从 0.46→1 的变化却和 CuZn 型一样，属于连续变化。因此，Cu_3Au 型有序化所引起的自由能变化包含着 ΔT 的 1 次项和 2 次项的两种类型，所以可以看作是 1 级和 2 级相变的复合型相变。

在图 7.9 中给出了这几种类型相变所引起的焓和自由能变化的对比。

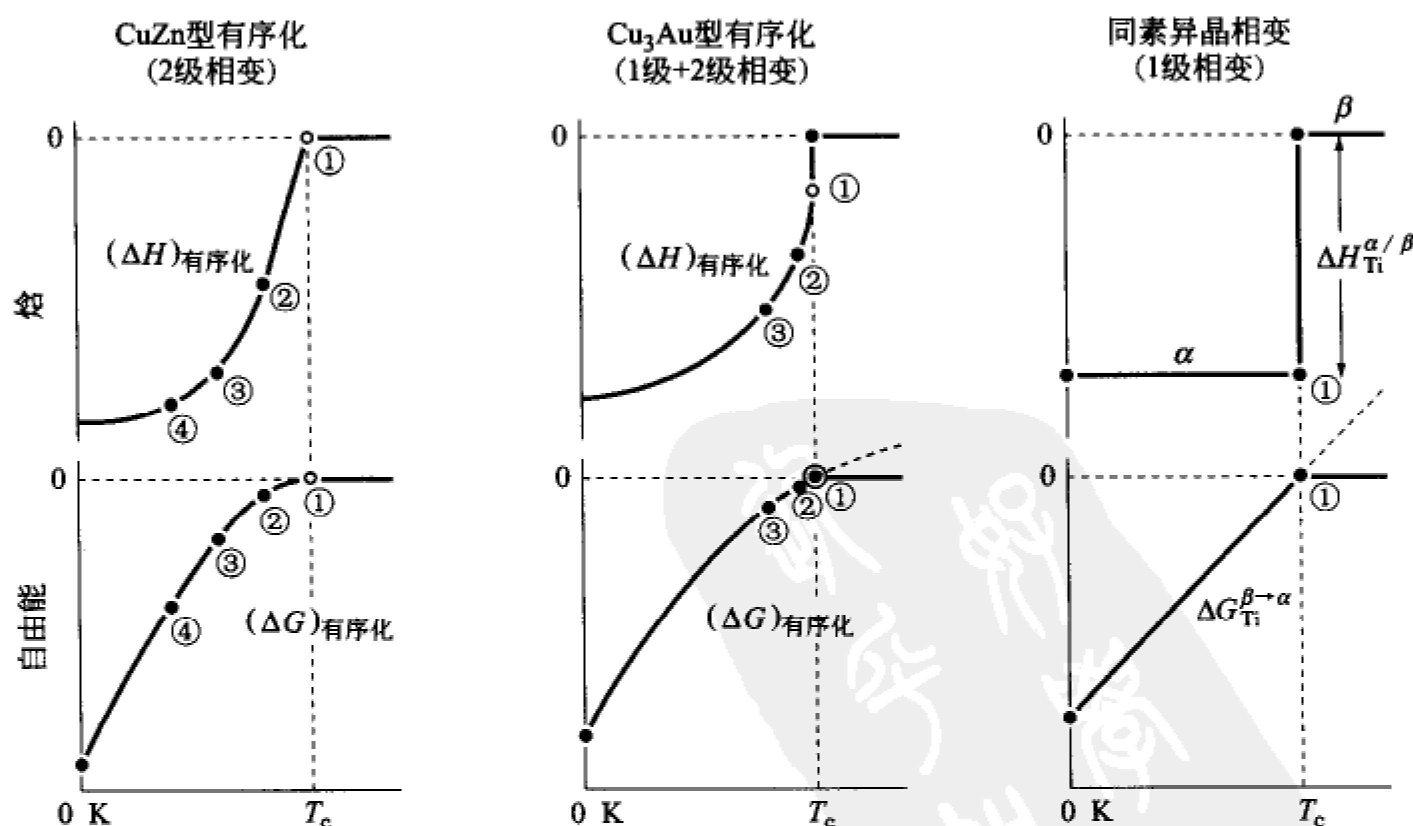


图 7.9　1 级和 2 级相变所引起的焓和自由能的变化

7.4 有序化引起的两相分离

7.4.1 有序化与两相分离的共生

20 世纪 70 年代，在 Fe-Al 系[12,13]和 Cu-Zn 系[14]等合金中发现，有序化与两相分离这两种现象是可以同时发生的。

如本书的 4.4 节所述那样，两相分离通常是发生在 A 与 B 原子相互排斥的情况下，也就是 $\Omega_{AB}>0$ 的合金系统中。与此相反，有序化一般是发生在 A 与 B 原子相互吸引的合金系统，即 $\Omega_{AB}<0$ 的情况下。因此，最初人们曾认为，有序化与两相分离是不可能发生在同一个合金中的，但是，通过仔细研究后最终人们还是认识到，有序化和两相分离虽然是相互对立的现象，但只要条件适宜时，毋宁说两者的共生才是理所当然的。

以下就 CuZn 型有序化在两种情况下所引起的两相分离现象进行讨论：①次近邻原子之间的相互作用很强的情况；②添加第 3 元素时引起两相分离的情况。

7.4.2 考虑次近邻原子的 B-W-G 模型对有序化的解析

(1) 亚点阵内原子间的相互作用

生成有序相的 A-B 系中最近邻原子间的相互作用参数符合 $\Omega_{AB}\ll 0$，但是，如果推测次近邻原子间的相互作用参数（以下记作 Ω'_{AB}）也同样是负的，那就太轻率了。为什么这样说呢？那是因为如图 7.10(a) 中所示，为了使 AB 有序相的亚点阵Ⅰ和Ⅱ分别被 A 原子和 B 原子占据，在亚点阵内部 A、B 原子之间如果互相排斥，也就是说 $\Omega'_{AB}\gg 0$ 才更符合希望。

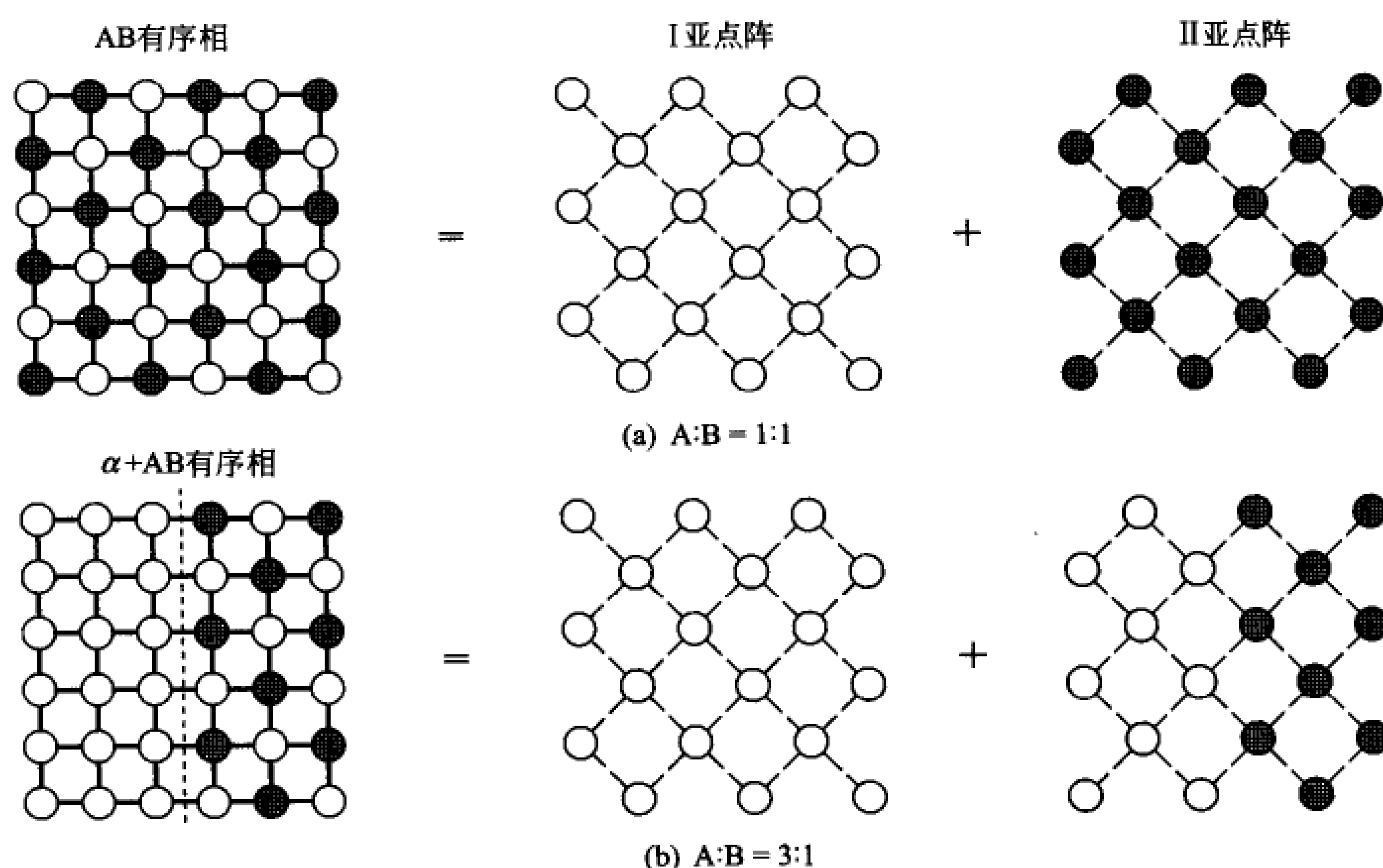
如果 $\Omega'_{AB}\gg 0$，而且在成分为 A：B≠1：1 的情况下，亚点阵上应该如图 7.10(b) 所示，出现浓度上的差别。这样一来，尽管 $\Omega_{AB}\ll 0$，但还是会发生以 A 为主体的 α 相与 AB 有序相之间的两相分离。

如果反过来，是 $\Omega'_{AB}\ll 0$，则亚点阵上将产生有序配置，最后将产生结构更复杂的有序相，例如像 Fe_3Al 那样的有序结构［见后面会出现的图 7.14(b)］。

如以上所述，亚点阵中原子间的相互作用将对固溶体结构赋以多彩的变化。

(2) 考虑次近邻原子时的焓与熵

计算 A-B 系 bcc 固溶体的焓时，要在最近邻原子对的焓［式 (7.10)］的基础上追加次近邻原子对的焓，成为下面的近似表达式。



(a) A:B = 1:1

(b) A:B = 3:1

图 7.10 CuZn 型有序化造成的两相分离

[——最近邻键（$\Omega_{AB} \ll 0$）；－－次近邻键（$\Omega'_{AB} \gg 0$）]

$$H=\varepsilon_{AA}\cdot P_{AA}+\varepsilon_{BB}\cdot P_{BB}+\varepsilon_{AB}\cdot P_{AB}+\varepsilon'_{AA}\cdot P'_{AA}+\varepsilon'_{BB}\cdot P'_{BB}+\varepsilon'_{AB}\cdot P'_{AB} \tag{7.44}$$

这里，ε'_{AA}等是亚点阵中原子对的能量，而 P'_{AA}等是亚点阵中原子对的总数。根据随机分布假设可构成下面的近似表达式

$$\left.\begin{aligned}
P'_{AA}&=\frac{1}{2}\left(\frac{A_{\rm I}\,z'A_{\rm I}}{N/2}+\frac{A_{\rm II}\,z'A_{\rm II}}{N/2}\right)=z'\frac{A_{\rm I}^2+A_{\rm II}^2}{N}\\
P'_{BB}&=\frac{1}{2}\left(\frac{B_{\rm I}\,z'B_{\rm I}}{N/2}+\frac{B_{\rm II}\,z'B_{\rm II}}{N/2}\right)=z'\frac{B_{\rm I}^2+B_{\rm II}^2}{N}\\
P'_{AB}&=\frac{A_{\rm I}\,z'B_{\rm I}}{N/2}+\frac{A_{\rm II}\,z'B_{\rm II}}{N/2}=2z'\frac{A_{\rm I}\,B_{\rm I}+A_{\rm II}\,B_{\rm II}}{N}
\end{aligned}\right\} \tag{7.45}$$

这里，z'是亚点阵Ⅰ和Ⅱ中的最近邻原子数，因为 CuZn 型有序相的亚点阵是简单立方结构，所以 $z'=6$。

以下的分析方法与［例题 7.2］是完全相同的，B 组元的平均原子分数为 x_B（≤1/2）的 A-B 系固溶体的有序度，以及两个亚点阵上 A 和 B 原子

的原子数如式（7.46）所示。

$$\left.\begin{aligned}&\varphi=\frac{B_{\mathrm{II}}-(B_{\mathrm{II}})_0}{(B_{\mathrm{II}})_1-(B_{\mathrm{II}})_0}=\frac{B_{\mathrm{II}}-Nx_{\mathrm{B}}/2}{Nx_{\mathrm{B}}/2}\\&A_{\mathrm{I}}=\frac{N}{2}[1-x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)]\\&A_{\mathrm{II}}=\frac{N}{2}[1-x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)]\\&B_{\mathrm{I}}=\frac{N}{2}x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)\\&B_{\mathrm{II}}=\frac{N}{2}x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)\end{aligned}\right\}\tag{7.46}$$

整理以上的式（7.44）～式（7.46），可求出无序状态下的焓 $(H)_{\varphi=0}$ 和有序化所引起的焓 $(\Delta H)_{有序化}$ 如下。

$$(H)_{\varphi=0}=H_{\mathrm{A}}(1-x_{\mathrm{B}})+H_{\mathrm{B}}x_{\mathrm{B}}+(\Omega_{\mathrm{AB}}+\Omega'_{\mathrm{AB}})x_{\mathrm{B}}(1-x_{\mathrm{B}})\tag{7.47}$$

$$(\Delta H)_{有序化}=(\Omega_{\mathrm{AB}}-\Omega'_{\mathrm{AB}})x_{\mathrm{B}}^2\varphi^2\tag{7.48}$$

这里，$\Omega_{\mathrm{AB}}=zN[\varepsilon_{\mathrm{AB}}-(\varepsilon_{\mathrm{AA}}+\varepsilon_{\mathrm{BB}})/2]$ 是最近邻原子间的相互作用参数；$\Omega'_{\mathrm{AB}}=zN[\varepsilon'_{\mathrm{AB}}-(\varepsilon'_{\mathrm{AA}}+\varepsilon'_{\mathrm{BB}})/2]$ 是亚点阵上的相互作用参数。另外，$H_{\mathrm{A}}=N(z\varepsilon_{\mathrm{AA}}+z'\varepsilon'_{\mathrm{AA}})/2$ 和 $H_{\mathrm{B}}=N(z\varepsilon_{\mathrm{BB}}+z'\varepsilon'_{\mathrm{BB}})/2$ 是在最近邻和次近邻键的能量总和之中，A 组元和 B 组元的焓。

将上记的式（7.47）和式（7.48）比较一下，无序固溶体中混合焓的系数是 $(\Omega_{\mathrm{AB}}+\Omega'_{\mathrm{AB}})$。而另一方面，由有序化引起的焓变系数是 $(\Omega_{\mathrm{AB}}-\Omega'_{\mathrm{AB}})$，正是这个差值带来了两相分离。

下面，熵也可以按照与［例题 7.2］完全相同的处理方法，获得下面的近似表达式。

$$(S)_{\varphi=0}=-R[(1-x_{\mathrm{B}})\ln(1-x_{\mathrm{B}})+x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}]\tag{7.49}$$

$$\begin{aligned}(\Delta S)_{有序化}=-\frac{R}{2}\{&[1-x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)]\ln[1-x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)]\\&+x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)\ln[x_{\mathrm{B}}(1-\varphi)]\\&+[1-x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)]\ln[1-x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)]\\&+x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)\ln[x_{\mathrm{B}}(1+\varphi)]\\&-2[(1-x_{\mathrm{B}})\ln(1-x_{\mathrm{B}})+x_{\mathrm{B}}\ln x_{\mathrm{B}}]\}\end{aligned}\tag{7.50}$$

（3）有序化的临界温度

由式（7.48）和式（7.50）可以求得有序化所引起的自由能的变化，再

进一步通过求解 $(\Delta G)_{有序化}=\min$ 这一平衡条件方程，可以获得下面的决定平衡有序度的关系式。

$$-\frac{4(\Omega_{AB}-\Omega'_{AB})}{RT}x_B\varphi_e=\ln\left\{\left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e}\right)\left[\frac{1-x_B(1-\varphi_e)}{1-x_B(1+\varphi_e)}\right]\right\} \tag{7.51}$$

式 (7.51) 与前面出现过的式 (7.27) 的形式完全相同，由此可知有序化的临界温度 T_c 可以用下面的抛物线方程来表示。

$$T_c=\left[\frac{-2(\Omega_{AB}-\Omega'_{AB})}{R}\right]x_B(1-x_B) \tag{7.52}$$

图 7.11（下）所示是为使上式中的［ ］项能成为＋8000 K 而改变 Ω_{AB} 和 Ω'_{AB} 的数值时的相图，图中的虚线为有序化临界温度。

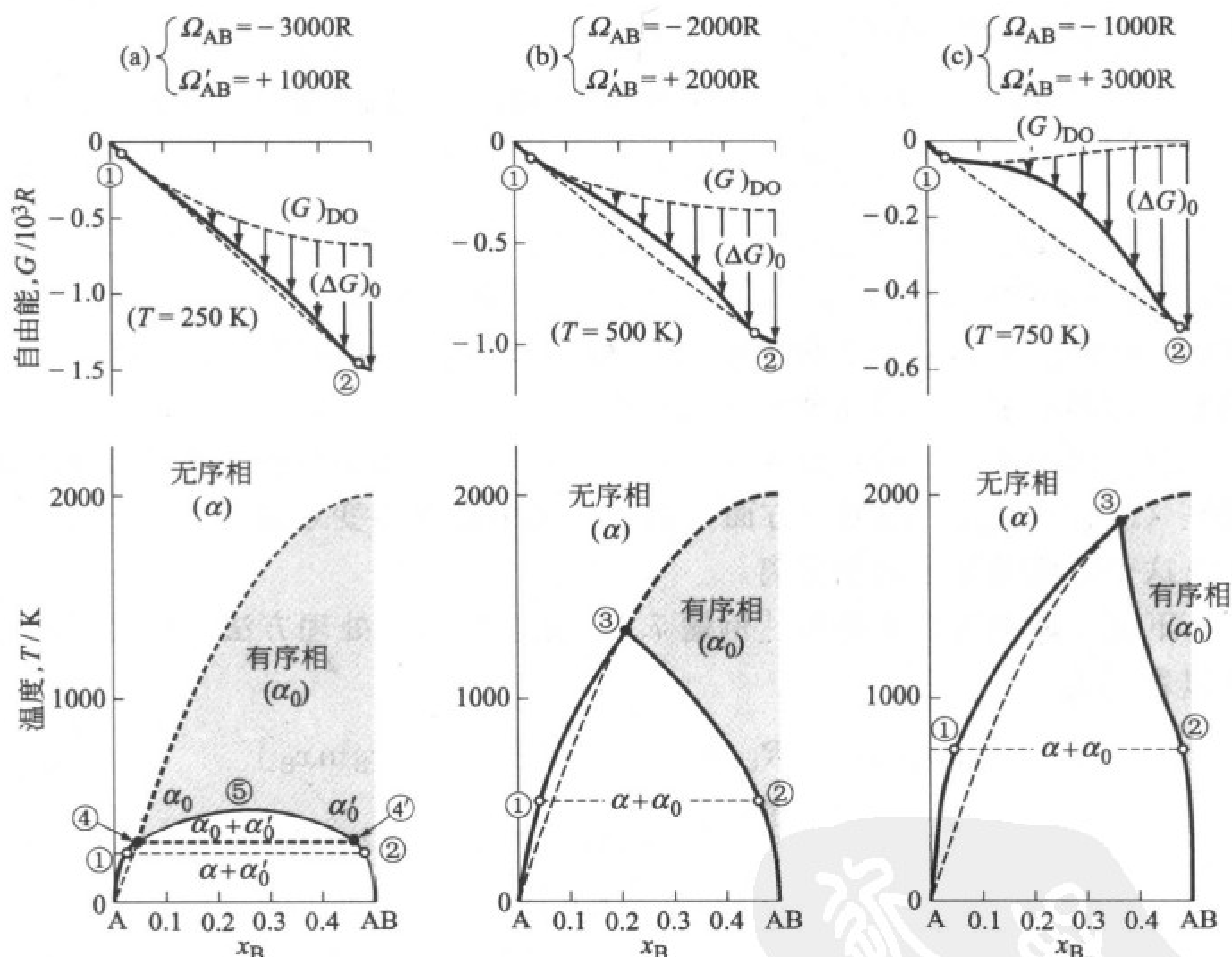


图 7.11　有序化造成的两相分离的计算实例

［(上) 自由能曲线和 (下) 平衡相图；每一个都是对称的，所以省略了 $x_B>0.5$ 的部分］

(4) 导致有序相 (α_0)＋无序相 (α) 的两相分离

根据式 (7.51) 将处于温度 T 的各成分 (x_B) 和平衡有序度 (φ_e) 一组数据计算出来，再将这些 $T-x_B-\varphi_e$ 数值代入式 (7.47) ～式 (7.50)

各式中，可以获得各温度下的自由能曲线。图 7.11（上）所示就是这种计算的实例，(a)、(b)、(c) 3 组自由能曲线都在①～②的成分区间里向上凸起，因而分离成为有序相（α_0）和无序相（α）两相。

通常的两相分离线呈穹顶形，但“基于有序化的两相分离线”则与前者迥异，呈有角顶（edge）的山峰形，其顶点③被称作角状临界点(tri-critical point)❶。

另外，图 7.11(a) 中所示的点④是倒立的角状临界点，这是由同为有序相的（$\alpha_0+\alpha_0'$）两相，变成有序相（α_0'）+无序相（α）两相的转变温度。这种复杂的两相分离现象可在 Fe-Al 等合金系的有序组织中观察到[12,13]。

7.4.3 考虑有序化的岛状溶解度间隙

在 A-B-C 固溶体中，如果 B-C 键远远比 A-C 键和 A-B 键更强时，将形成以 B 和 C 为主体的 α' 固溶体和以 A 为主体的 α 固溶体的两相区［见图 7.12(a) 所示］。这种被称之为“岛状溶解度间隙”的两相分离现象，已经在［例题 4.12］中用通常的正规溶体模型进行了讨论。

但是，对于 B-C 键很强的固溶体而言，有序化应该对相平衡产生非常显著的影响，所以，这里给有序化以充分的注意，利用 B-W-G 模型对两相分离问题进行进一步的探讨。

［例题 7.4］ 如果 A-B-C 三元系 bcc 固溶体中 B-C 系可生成 CuZn 型有序相，试证明固溶体能出现如图 7.12(b) 所示形状的具有角顶（edge）的岛状溶解度间隙。这时假设：最近邻原子间的相互作用参数 $\Omega_{BC}=-8000R$，$\Omega_{AB}=\Omega_{BC}=0$；而次近邻原子间相互作用参数 $\Omega'_{AB}=\Omega'_{AC}=\Omega'_{BC}=0$。

［解］ 这里只叙述对 A-BC 伪二元系的分析，至于对三元系全体的分析请参照文献［17］。

用与［例题 4.12］相同的方式，A-BC 线上成分刻度 y 的定义如下

$$y=1-x_A=2x_B=2x_C \tag{7.53}$$

bcc 晶格的体心位置（Ⅱ亚点阵）上存在的 C 原子总数 C_{II}，在无序状态下其平均值等于$(N/2)x_C=(N/4)y$。另一方面，完全有序态下所有的 C

---

❶ tri-critical point 也译成“三重临界点”，但是容易与纯物质的气、液、固 3 相共存的三重点（triple point）混淆，为避免出现这种现象，这里称作“角状临界点”。关于这一问题的详细讨论请参照文献［15，16］。

各国同行们称其为“Nishizawa horn”（西泽角）——译者。

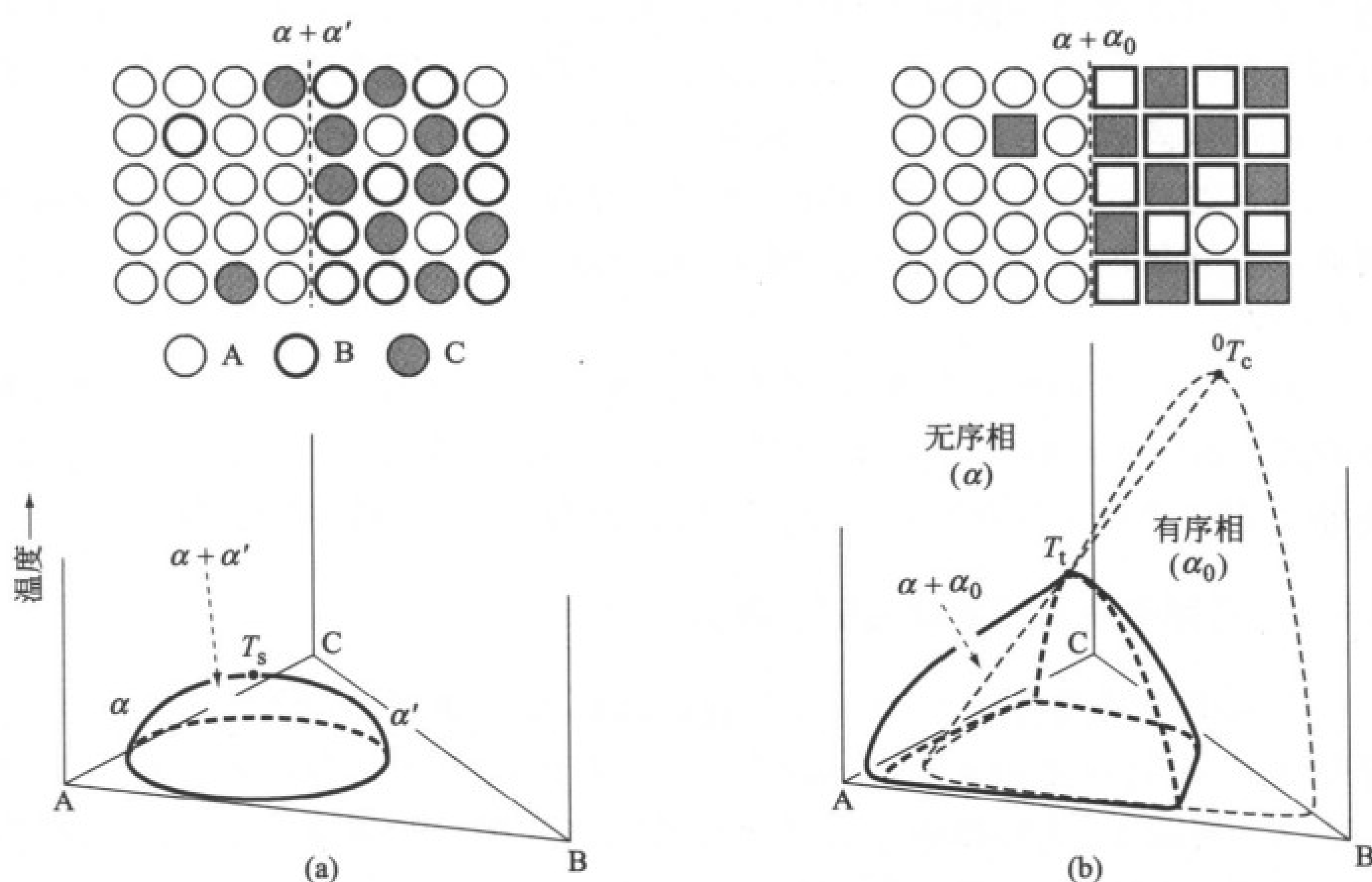


图 7.12 A-B-C 三元系的岛状溶解度间隙（参照图 4.18）
(a) 无序固溶体的 MG；(b) 考虑了有序化影响的 MG

原子都处于Ⅱ亚点阵的位置上，所以，$(C_{\mathrm{II}})_1=N\cdot x_{\mathrm{C}}=(N/2)y$。因此，有序度 φ 可定义如下。

$$\varphi=\frac{C_{\mathrm{II}}-(C_{\mathrm{II}})_0}{(C_{\mathrm{II}})_1-(C_{\mathrm{II}})_0}=\frac{C_{\mathrm{II}}-(N/4)y}{(N/4)y} \tag{7.54}$$

这样，Ⅰ和Ⅱ亚点阵上的各种原子的数目可用式（7.55）表示。

$$\left.\begin{aligned}A_{\mathrm{I}}&=N(1-y)/2,\ A_{\mathrm{II}}=N(1-y)/2\\B_{\mathrm{I}}&=Ny(1+\varphi)/4,\ B_{\mathrm{II}}=Ny(1-\varphi)/4\\C_{\mathrm{I}}&=Ny(1-\varphi)/4,\ C_{\mathrm{II}}=Ny(1+\varphi)/4\end{aligned}\right\} \tag{7.55}$$

其次，可按随机分布假设，给出各种原子对，例如 C-C 和 B-C 对的数目如下。

$$\left.\begin{aligned}P_{\mathrm{CC}}&=\frac{C_{\mathrm{I}}\,zC_{\mathrm{II}}}{N/2}=\frac{zN}{8}y^2(1-\varphi^2)\\P_{\mathrm{BC}}&=\frac{B_{\mathrm{I}}\,zC_{\mathrm{II}}}{N/2}+\frac{B_{\mathrm{II}}\,zC_{\mathrm{I}}}{N/2}=\frac{zN}{4}y^2(1+\varphi^2)\end{aligned}\right\} \tag{7.56}$$

由上述结果可求出焓项 H。

$$H=\varepsilon_{AA}\cdot P_{AA}+\varepsilon_{BB}P_{BB}+\varepsilon_{CC}P_{CC}+\varepsilon_{AB}P_{AB}+\varepsilon_{AC}P_{AC}+\varepsilon_{BC}P_{BC}$$
$$=H^{\alpha}+\frac{\Omega_{BC}}{4}y^2\varphi^2 \tag{7.57}$$

这里，H^{α} 是无序 α 固溶体的焓，可以用下式近似表达。

$$H^{\alpha}=\frac{zN}{2}\left[\varepsilon_{AA}(1-y)+\varepsilon_{BB}\left(\frac{y}{2}\right)+\varepsilon_{CC}\left(\frac{y}{2}\right)\right]+\Omega_{AB}\left(\frac{y}{2}\right)^2$$

进一步可用式（7.58）求得熵 S。

$$S=k_B\ln\frac{N!}{A_{\mathrm{I}}!\,A_{\mathrm{II}}!\,B_{\mathrm{I}}!\,B_{\mathrm{II}}!\,C_{\mathrm{I}}!\,C_{\mathrm{II}}!}$$
$$=S^{\alpha}-\frac{R}{2}y[(1+\varphi)\ln(1+\varphi)+(1-\varphi)\ln(1-\varphi)] \tag{7.58}$$

这里，S^{α} 是无序 α 固溶体的熵，可以用下式近似表达。

$$S^{\alpha}=R[y\ln2-(1-y)\ln(1-y)-y\ln y]$$

平衡有序度 φ_e 可用 $G(=H-TS)=\min$ 的条件求出，即由式（7.59）确定。

$$\frac{1}{y}\left(\frac{\partial G}{\partial\varphi}\right)_{\varphi_e}=\left(\frac{\Omega_{BC}}{2}\cdot y\right)\varphi_e+\frac{RT}{2}\ln\left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e}\right)=0 \tag{7.59}$$

把前面曾出现过的式（7.15）与式（7.59）相比，可以知道有序化的临界温度 T_c 如式（7.60）所示，是与 y 成比例的。

$$T_c=-\frac{\Omega_{BC}}{2R}\cdot y={}^0T_c\cdot y \tag{7.60}$$

这里，${}^0T_c$（$=-\Omega_{BC}/2R$）是 B-C 二元系中的有序化临界温度的顶点。

将根据式（7.59）求出的成分（y）与平衡有序化温度（φ_e）的各组数据代入式（7.57）、式（7.58）后，可以得到各温度下的自由能曲线。图 7.13(a) 所示就是 $T=1500$ K 的结果，切线①…②可以显示无序相（α）与有序相（α_0）的两相平衡，也就是溶解度间隙。

在［例题 4.12］中求得的两相分离是无序态的相分离，穹顶形的岛状溶解度间隙的顶点温度 T_s 是 1000 K。与此完全不同的是，考虑有序化影响的溶解度间隙是带有棱边的山峰形，棱边的顶点（角状临界点）的温度 T_t 上升到 2400 K，随之而来的还有两相分离成分范围的显著扩大。

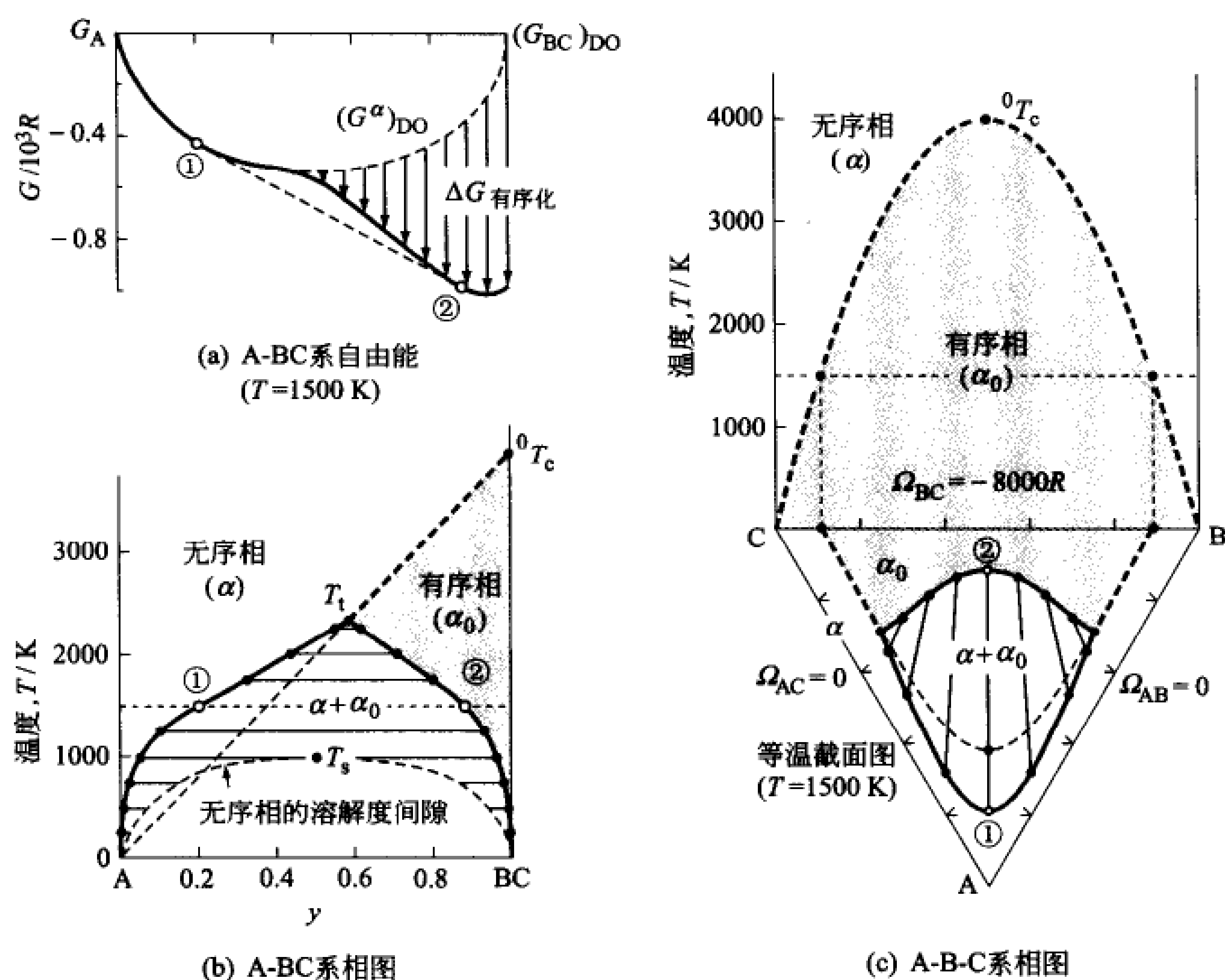


图 7.13　由于有序化而扩展的岛状溶解度间隙的解析（参照图 4.18）

参考文献

(1) E. C. Bain: Trans. AIME, **68** (1923), 625.

(2) W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. Roy. Soc., **A145** (1934), 699.

(3) W. S. Gorsky: Z. Phys., **50** (1928), 64.

(4) H. A. Bethe: Proc. Roy. Soc., **150A** (1935), 552.

(5) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim: Proc. Roy. Soc., **A174** (1940), 189.

(6) Y. Takagi: Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **23** (1941), 44.

(7) R. Kikuchi: Acta Metall., **25** (1977), 195.

(8) 久保亮五：熱学・統計力学，裳華房，(1961).

(9) R. A. Swalin: *Thermodynamics of Solids*, John Wiley & Sons, (1962). 篠崎 襄ら共訳：固体の熱力学，コロナ社，(1965).

(10) 藤田英一：金属物理—材料科学の基礎—，アグネ技術センター，(1996).

(11) 菊池良一，毛利哲雄：クラスター変分法，森北出版，(1997).

(12) P. R. Swann, W. R. Duff and R. M. Fisher: Metall. Trans., **3** (1972), 409.

(13) S. M. Allen and J. W. Cahn: Acta Metall., **23** (1975), 1017.

(14) H. Kubo and C. M. Wayman: Metall. Trans., **10A** (1979), 633.

(15) L. D. Landau and E. M. Lifshitz: Statistical Physics, Addison-Wesley, (1958), 439. 小林秋男ら共訳：統計物理学，岩波，(1980)，617.

(16) M. Hillert: *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations*, Cambridge Univ. Press, (1998). 385.

(17) H. K. Hardy: Acta Metall., **1** (1953), 210.

(18) J. L. Meijering: Philips Res. Rep., **18** (1963), 318.

(19) T. Nishizawa, M. Ko and M. Hasebe: Acta Metall., **27** (1979), 817.

(20) S. M. Hao (郝士明), T. Takayama, K. Ishida and T. Nishizawa: Metall. Trans. **15A** (1984), 1819.

演练习题

7.1 研究并对比有序化组织中的反向畴界和铁磁性材料中的磁畴界，考察它们的相同点和不同点。

7.2 用只考虑最近邻原子间相互作用的 B-W-G 模型来解析 CuAu ($L1_0$) 型有序化［如图 7.14(a) 所示］，试证明可以用式 $T_c=-\Omega_{AB}^{fcc}/6R$ 来表示有序化的临界温度。

7.3 根据 B-W-G 模型，试证明一个成分为 A：B=3：1 的 bcc 固溶体由 CuZn (B2) 型有序相转变成 Fe_3Al (DO_3) 型有序相的临界温度可以用式 $T_c=-\Omega'_{AB}/2R$ 表示。这里 Ω'_{AB}是次近邻原子间相互作用参数［参见图 7.14(b) 所示］。

7.4 根据伊辛 (Ising) 模型 (2.4.3 节)，试证明铁磁性金属 M 和顺磁性金属 Y 所组成的二元固溶体的焓和熵可以用式 (7.61) 和式 (7.62) 近似描述。

$$H^\alpha=H^\alpha_{para}+\Delta H^\alpha_{mag}$$

$$\Delta H^\alpha_{mag}\approx-\frac{zN\varepsilon}{2}[(1-y)X]^2 \tag{7.61}$$

$$S^\alpha=S^\alpha_{para}+\Delta S^\alpha_{mag}$$

$$\Delta S^\alpha_{mag}\approx-R(1-y)\left[\frac{1+X}{2}\ln\left(\frac{1+X}{2}\right)+\frac{1-X}{2}\ln\left(\frac{1-X}{2}\right)\right] \tag{7.62}$$

再进一步证明，满足自由能最小条件 $[\partial G^\alpha/\partial X]=0$ 的 X_e 和 T 的关系可以用式 (7.63) 表示。

$$T_{mag}(1-y)X_e=\frac{T}{2}\ln\frac{1+X_e}{1-X_e} \tag{7.63}$$

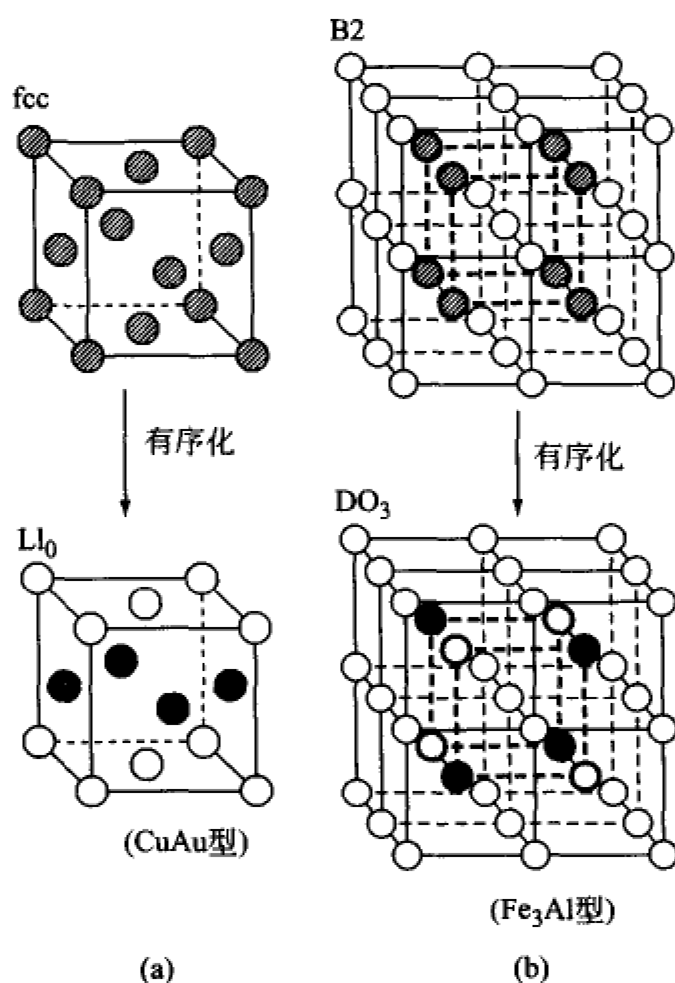


图 7.14 CuAu 型和 Fe_3Al 型有序化

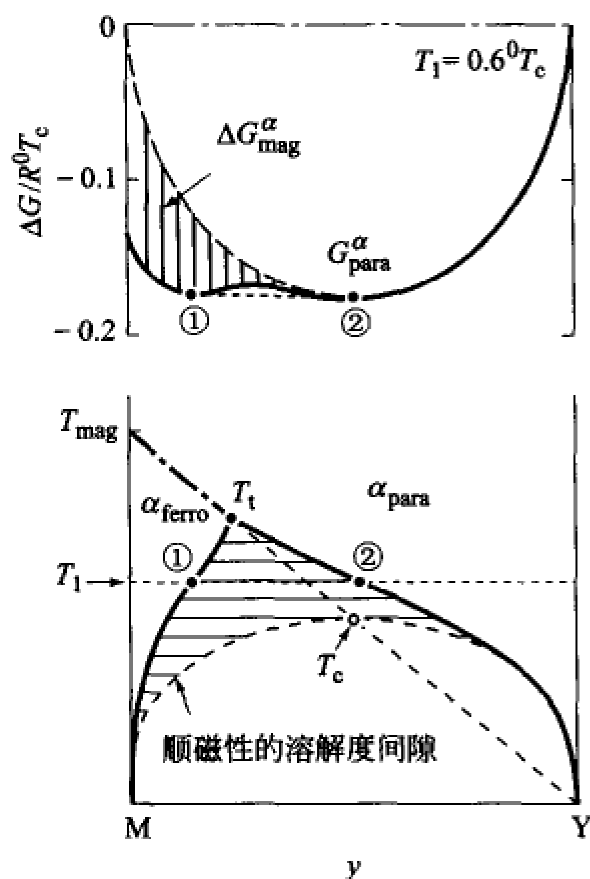


图 7.15 由磁性转变引起的两相分离[18,19]

这里，ε 是一对自旋的能量；$X[=(N_+-N_-)/(N_++N_-)]$是铁磁性参数；y 是 Y 原子的摩尔分数；T_{mag}是 M 的居里温度。

另外，将由式（7.63）得到的 X_e 和 T 的数值代入式（7.61）和式（7.62），试做出 M-Y 系合金相图。

提示：图 7.15 是将顺磁性固溶体的相互作用参数假设为 $\Omega^\alpha_{MY}=RT_{mag}$ 的情况下的计算实例。详细情况请参照文献［18，19］。

备忘之页（7）

反转型两相分离的功效

析出型合金通常是将过饱和固溶体从单相区的某一温度 T_1 快冷下来，在两相区的温度 T_3 下时效处理，以使副相 α_2 从主相 α_1 中形核—长大。

但是，发生有序-无序转变或磁性转变的合金在应用时，却常常是使主相在副相中弥散分布的反转组织（inversion structure）来发挥特别的功效。其典型的实例是由金子秀夫等❶开发的 Fe-Cr-Co 永磁合金，它就是利用磁性转变所引起的角状两相分离区偏向 Fe-Co 一侧的特殊现象，使本来应该是副相的以 Cr 为主的顺磁性 α_p 相却成为了基体相；而主相的铁磁性 α_f 相（Fe-Co）却成了析出相。

特别是在磁场中进行阶梯时效处理（step aging）时，单磁畴尺寸的 α_f 相成为沿易磁化方向 $\langle 111 \rangle_{bcc}$ 取向的组织，永磁性能得到显著提高。

直到 20 世纪 80 年代都是永磁材料王者的 Alnico 系合金也是以顺磁性的 NiAl 有序相为基体，而以铁磁性的 α_f 相为析出相的反转型两相合金[20]。

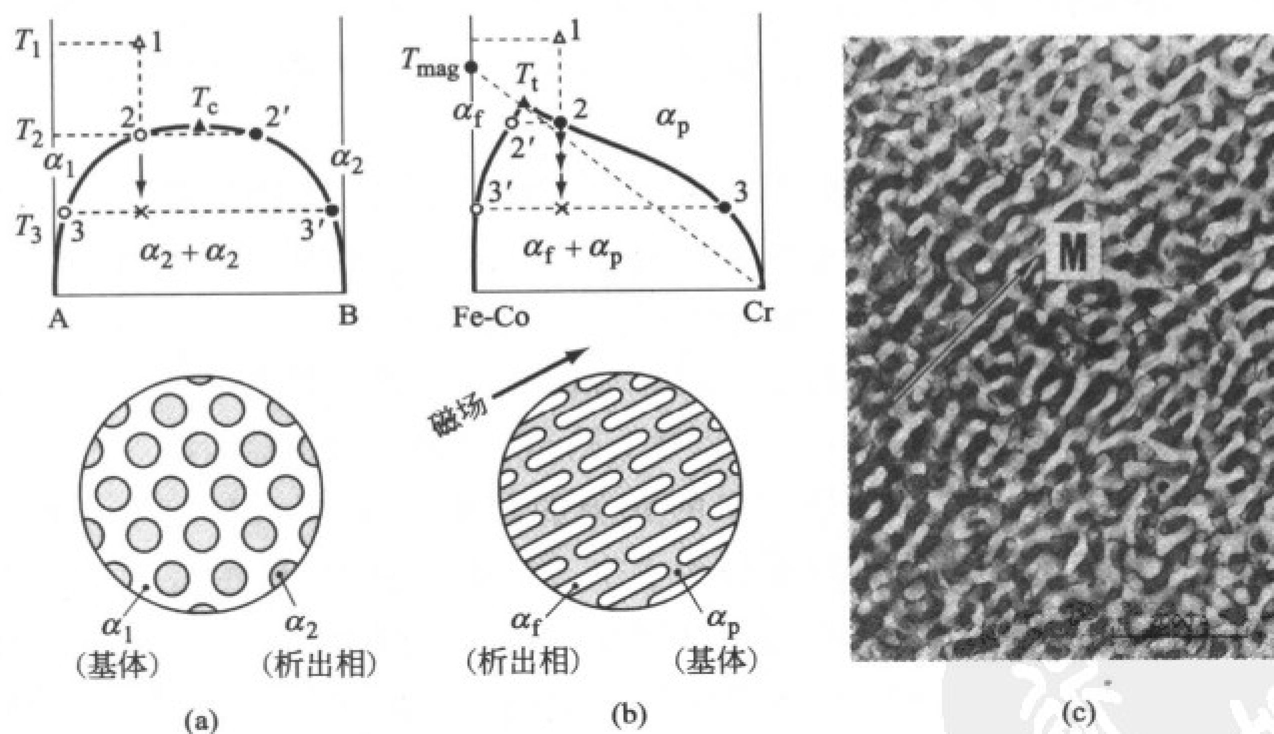


图 7 （a）由通常的两相分离形成的组织；（b）由角顶状两相分离形成的反转型析出组织；（c）Fe-Cr-Co 系永磁合金的磁场时效组织❷

❶ H. Kaneko，M. Homma and K. Nakamura：AIP Conf. Proc.，**5**（1971），1088.

❷ 冈田益男，本间基文，金子秀夫，G. Thomas 等 4 位提供。

8 形核的热力学

“形核”是微观组织诞生的不可或缺的重要过程，很早以来就对它尝试进行了各种各样的研究。但是，由于所谓“核”不仅其尺寸是极其微小（约为10^{-9} m）的，而且其寿命又是极其短促（10^{-3}～10^{-13} s）的，所以，对“核”的实态的把握极其困难，很多尚未解决的问题已经带到21世纪的今天来了。本章中将学习前人们构筑的“经典形核理论”的基本思考方法及其应用实例。这里，所谓“经典的（classical)”的含义并不是“旧式的”，而是“正统的”，这一点想必不会被误解。

8.1 形核的基本问题

8.1.1 小滴法实验

20世纪的40～50年代，被称作“小滴法”的巧妙的实验方法由特巴尔（D. Turnbull）等开发出来，形核问题的研究因此而取得了显著的进展[1-3]。为了理解这个实验方法的原理，首先来思考下面的一个简单问题。

［例题 8.1］ 把有微细粒子分散着的物体，划分成每边长度为1 μm的立方体的大量元胞，试分析每个元胞中有多少个粒子？这时，可将粒子也看作是立方体，每边长为10 nm；而微粒子的体积分数为10^{-6}。

［解］ 假设物体的总体积为1 m^3，分散粒子的总体积为10^{-6} m^3。因为1个粒子的体积为$(10\ nm)^3=10^{-24}\ m^3$，所以粒子总数为$10^{-6}/10^{-24}=10^{18}$个。另一方面，由于划分出来的元胞的总数为$1\ m^3/(10^{-6}\ m)^3=10^{18}$个，所以1个元胞中的平均粒子数为1个［如图 8.1(a) 所示］。

通常，即使被称作纯物质时，其中也会含有1 ppm（$=10^{-6}$）左右的杂质，但上述计算结果显示，如果把纯物质分割成直径为1 μm以下的小滴时，在这些小滴中，可能会有若干个其内部连1个杂质颗粒都没有。因此，如图8.1(b) 所示，使高纯水的小滴浮在相对密度比水大的B和比水小的A的两个液面之间，在用显微镜观察的同时对其施加冷却，可以推测出的最大过冷度 $\Delta T_{max}\approx 40$ K。另外，如（c）图所示那样，将高纯度的Pb的小滴用沸点很高的有机物液体相互隔离开，通过观测凝固时发生体积收缩的温度，得到的最大过冷度 $\Delta T_{max}\approx 80$ K。

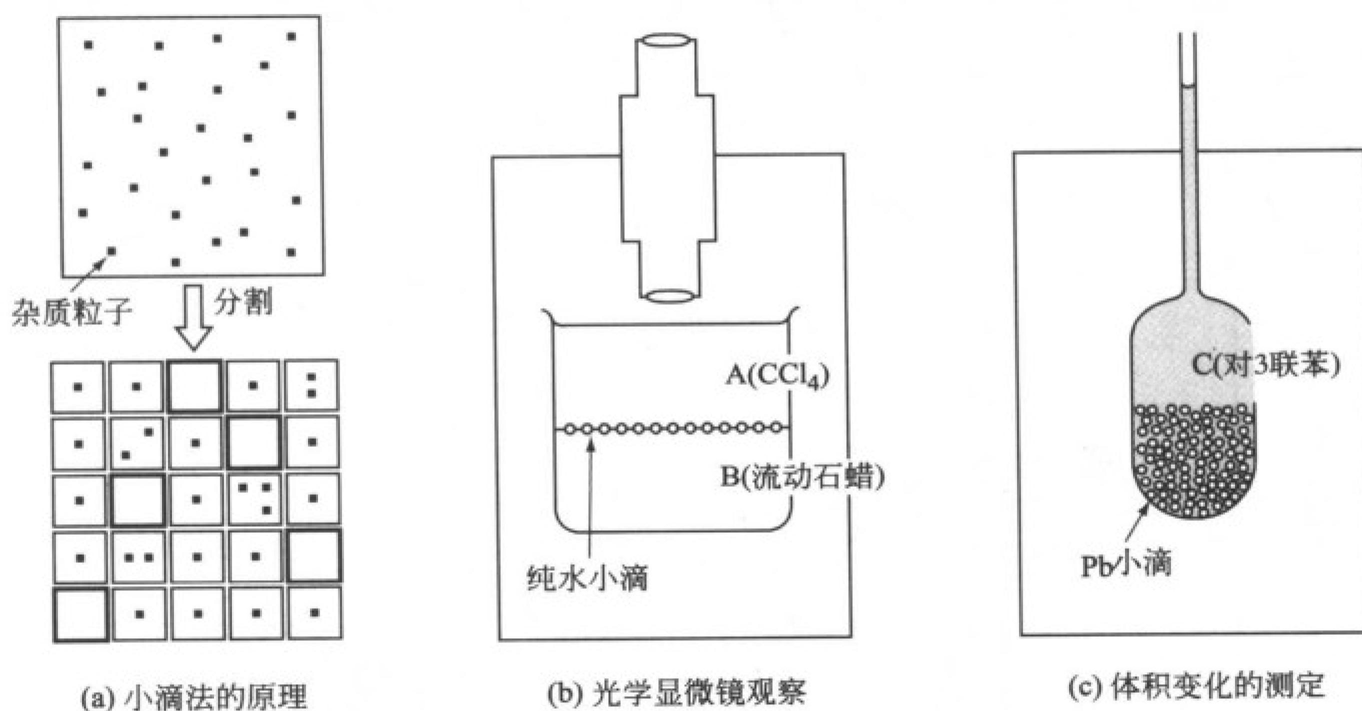


图 8.1　利用小滴法进行自发形核实验[1-3]

上述的这种小滴法实验是基于这样一种假说，即凝固的起点并不是“原子”，而是“原子集团（临界晶核）”，凝固是由杂质“粒子”诱发的（如果是由杂质“原子”诱发的，那么就必须制作 30 nm 以下的极微小的小滴，而这在实验方法上而言将是无法进行的。）。

这个“临界晶核假说”早在特巴尔的小滴法实验之前 20 年，就已经由沃尔默-韦伯（M. Volmer-A. Weber，1926 年）和贝克尔-戴令（R. Becker-W. Döring，1935 年）提出来了，因此把它叫作 VWBD 理论[4,5]。下面就讨论这个理论的要点。

8.1.2　均匀形核（自发形核）

首先，来考察一下完全不含有杂质粒子的纯物质中的形核问题，把这称作均匀形核（或者称为自发形核）。

(1) 晶胚与临界晶核

在过冷相（气相或液相）之中，形成球状的新相（液相或固相）时，每形成 1 个球状物的自由能变化可用式（8.1）表示。

$$\Delta g=-\frac{\Delta G}{V}\cdot\frac{4\pi}{3}r^3+\sigma\cdot 4\pi r^2 \tag{8.1}$$

［体积能］　　［界面能］

这里，ΔG 是伴随相变发生的自由能变化；V 是摩尔体积；σ 是界面能，

而 Δg 的数值如图 8.2 所示，在式（8.2）所示的半径 r_c 时，将具有极大值 Δg_c。

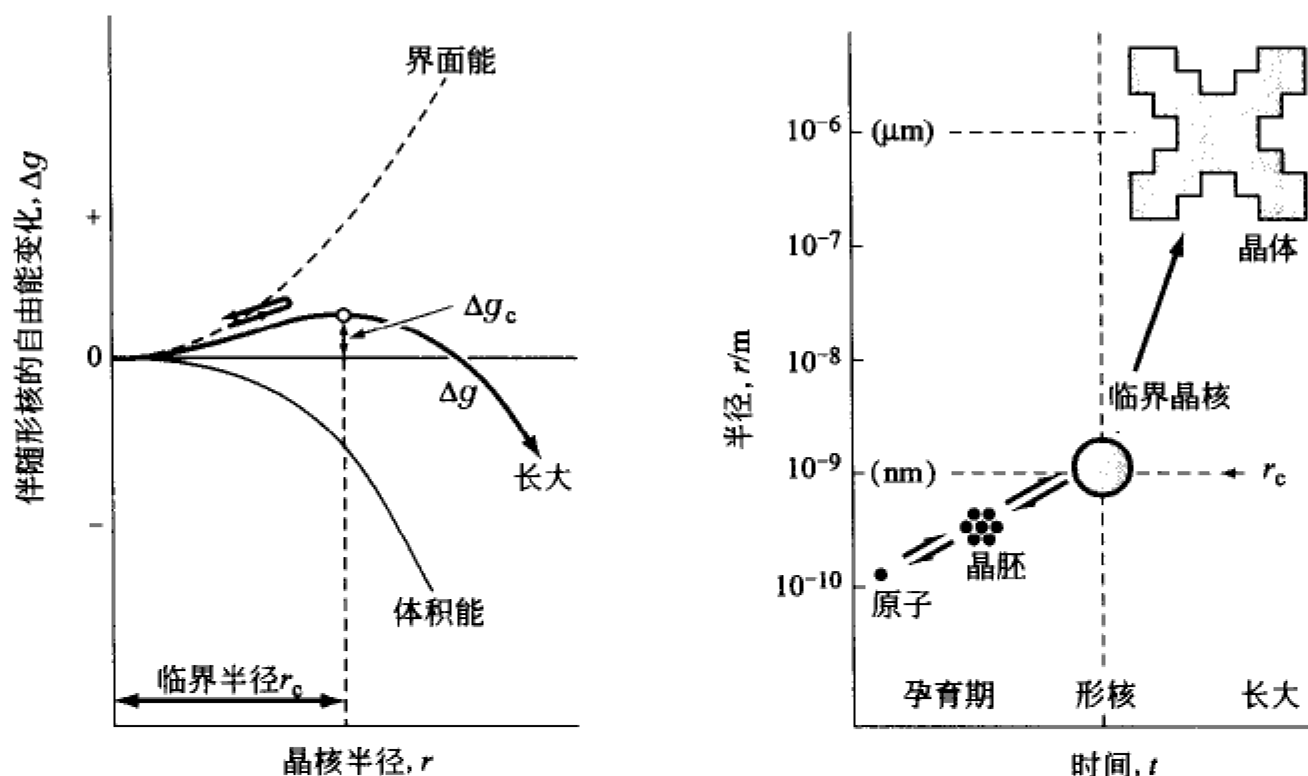


图 8.2 自发形核（均匀形核）的过程和能量变化

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{\partial \Delta g}{\partial r}\right)_{r_c}=0 \Rightarrow\\&r_c=\frac{2\sigma V}{\Delta G}\\&\Delta g_c=\frac{4\pi}{3}r_c^2\sigma\end{aligned}\right\}\tag{8.2}$$

半径在 r_c 以下时，自由能的变化是向右向上，所以新相粒子是亚稳的，即使能生成也将立即消灭，把处于这种状态的新相粒子叫做晶胚（embryo）。但是，一旦半径越过了 r_c，能量的变化便是向右向下了，所以新相粒子便将一直长大下去。

将这个 r_c 叫做临界半径，把具有临界半径尺寸 r_c 的晶核叫做临界晶核。

一般来说，相变自由能 ΔG 如式（8.3）所示，与过冷度成比例[1]

$$\Delta G=\frac{\Delta H}{T_e}\cdot\Delta T\tag{8.3}$$

[1] 例如，气相变液相的自由能变化 $\Delta G=(\Delta H_b/T_b)\cdot\Delta T$［式（5.14）］。

这里，T_e 是相变点，ΔH 是相变潜热，因此，如果测定了过冷度 ΔT，能够根据式（8.4）推导出 r_c 和 Δg_c。

$$\left.\begin{aligned} r_c &= \frac{2\sigma V}{\Delta G} = \left(\frac{2VT_e}{\Delta H}\right)\cdot\frac{\sigma}{\Delta T} \\ \Delta g_c &= \frac{4\pi}{3}r_c^2\sigma = \left(\frac{16\pi V^2 T_e^2}{3\Delta H^2}\right)\cdot\frac{\sigma^3}{\Delta T^2} \end{aligned}\right\} \quad (8.4)$$

[例题 8.2] 对纯水和纯 Cu 进行了小滴法实验，所测得的凝固最大过冷度分别是：纯水为 40 K；纯 Cu 为 236 K。试基于表 8.1 所示的数据，求出 r_c 和 Δg。

表 8.1 关于水和 Cu 的凝固的参数以及临界晶核的计算值

物质	凝固点 T_m/K	融化潜热 ΔH/kJ · mol^{-1}	摩尔体积 V/m^3 · mol^{-1}	界面能 σ/J·mol^{-1}	最大过冷度 ΔT_{max}/K	临界半径 r_c/m	临界晶核能量 Δg_c/J
H_2O	273	6.0	18×10^{-6}	0.025	40	1.02×10^{-9}	1.09×10^{-19}
Cu	1356	13.1	7.9×10^{-6}	0.18	236	1.25×10^{-9}	1.17×10^{-18}

[解] 先就水→冰转变的情况加以说明，融化潜热 $\Delta H_m = 6000\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}}$，界面能 $\sigma^{水\to冰} = 0.025\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$，根据式（8.4）可以求得 r_c 和 Δg 如下。

$$r_c = \frac{2\times18\times10^{-6}\times273\times0.025}{6000\times40} = 1.02\times10^{-9}\ \mathrm{m}$$

$$\Delta g_c = \frac{4\pi}{3}(1.02\times10^{-9})^2\times0.025 = 1.09\times10^{-19}\ \mathrm{J}$$

就是这样，临界晶核的大致尺寸是 $r_c \approx 1\mathrm{nm}$ 左右[1]。

（2）临界晶核的平衡分布密度

下面的例题将考察上述的临界晶核究竟是以怎样的密度存在着？

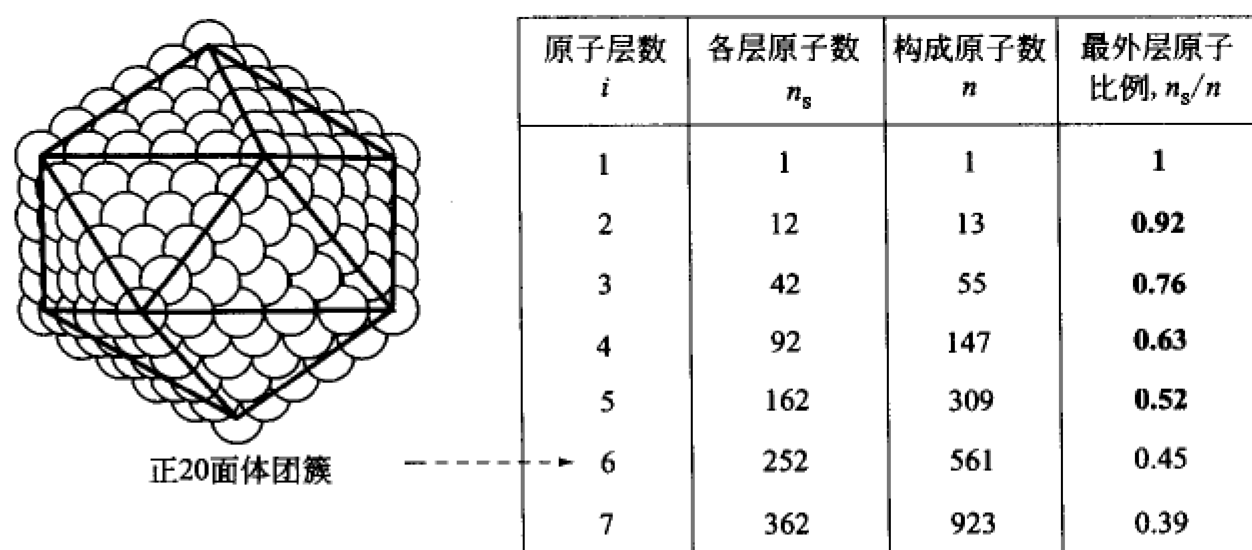
---

[1] 假定晶核具有最密的填充结构，那么，构成 1 个半径为 r_c 的临界晶核的原子或分子的数目 n 可以由下式来进行概算。

$$(4\pi/3)r_c^3 \times 0.74 = (4\pi/3)r_a^3 \times n$$

[临界晶核体积][填充率][原子体积][构成原子数]

对于表 8.1 中 Cu 的情况，$r_a = 0.128$ nm，所以 $n = 690$；对于冰的情况，分子的体积为 $3\times10^{-29}\ \mathrm{m^3}$，临界晶核的体积为 $4.4\times10^{-27}\ \mathrm{m^3}$，所以 $n = 100$。根据图 8.3 所示的模型，Cu 的临界晶核是具有 6 层结构的正 20 面体；而冰的临界晶核则接近于一个3～4 层的团簇。



原子层数 i	各层原子数 n_s	构成原子数 n	最外层原子比例, n_s/n
1	1	1	**1**
2	12	13	**0.92**
3	42	55	**0.76**
4	92	147	**0.63**
5	162	309	**0.52**
6	252	561	0.45
7	362	923	0.39

图 8.3　最密填充团簇（cluster）的构成原子数和最外层原子比
（比 $i=6$ 的正 20 面体更小的团簇，其最外层的原子数
与构成原子总数之比将已超过 50%）

［例题 8.3］ 试证明，可以用式（8.5）来表示在 1 mol 过冷液相中所存在的临界晶核的数目。

$$N_c = N\exp\left(-\frac{\Delta g_c}{k_B T}\right) \tag{8.5}$$

这里，N 是阿伏伽德罗常数，k_B 是波尔兹曼常数。

［解］ 假设构成临界晶核的原子数为 n。另外，把液相也近似地看成像晶体一样，能够用晶格模型（格子结点总数为 N）来描述。将 N_c 个临界晶核随机配置的方案总数 $W_{配置}$ 是这样来计算的，即：每配置 1 个临界晶核时都要覆盖 n 个结点，这样配置方案数可用式（8.6）表示。

$$W_{配置} = \frac{N\cdot(N-n)\cdot(N-2n)\cdots[N-(N_c-1)n]}{N_c!}$$

$$W_{配置} = \frac{N_n!}{(N_n-N_c)!N_c!}\cdot n^{N_c} \tag{8.6}$$

这里，$N_n = N/n$，是对应于 1 个临界晶核的格子节点数。

因此，根据波尔兹曼方程式［式（2.34）］，配置熵可以用式（8.7）表示。

$$\Delta S_{配置} = k_B \ln W_{配置}$$

$$\Delta S_{配置} = -k_B\left[N_c\ln\left(\frac{N_c}{N_n}\right)+(N_n-N_c)\ln\left(1-\frac{N_c}{N_n}\right)-N_c\ln n\right] \tag{8.7}$$

1 个临界晶核的生成能是 Δg_c，所以伴随 N_c 个临界晶核的形成，自由

能的变化如式（8.8）所示。

$$\Delta G=\Delta g_c\cdot N_c-T\cdot\Delta S_{\text{配置}}$$
$$=\Delta g_c\cdot N_c+k_B T\left[N_c\ln\left(\frac{N_c}{N_n}\right)+(N_n-N)\ln\left(1-\frac{N_c}{N_n}\right)-N_c\ln n\right] \tag{8.8}$$

如果以 $\Delta G=\min$ 为条件，可以得到式（8.9）。

$$\frac{\partial\Delta G}{\partial N_c}=0 \quad\Rightarrow\quad \Delta g_c+k_B T\ln\frac{\left(\frac{N_c}{N_n}\right)}{n\left[1-\left(\frac{N_c}{N_n}\right)\right]}=0 \tag{8.9}$$

在考虑到 $N_c/N_n\ll 1$ 的实际情况下，整理式（8.9）可以得到题目中给出的式（8.5）。

对于在表 8.1 中所示的 Cu 而言，$T=T_m-\Delta T_{max}=1120\text{K}$，$\Delta g_c=1.17\times 10^{-18}\text{J}$，所以可求临界晶核数目。

$$N_c=6\times10^{23}\exp\frac{-1.17\times10^{-18}}{1.38\times10^{-23}\times1120}=8\times10^{-10}\ \text{mol}^{-1}$$

若换算成单位体积的数值，则为 $N_c/V=8\times10^{-10}/7.8\times10^{-6}=10^{-4}\text{m}^{-3}$，可以看出，临界晶核的平衡密度是小得惊人的。

（3）形核率

由于形核是一个动态的过程，所以不能说“单位体积中存在多少个晶核?”，而是必须考虑“单位时间里会生成多少个晶核?”，把这个数目称作形核率。正如式（8.10）所示，它是临界晶核的密度与晶胚转移成临界晶核的频率的乘积。

$$I=\left(\frac{N_c}{V}\right)\times\nu_c \tag{8.10}$$

[形核率][晶核密度][转移频率]

如前所述，在临界晶核上只要再加上 1 个原子，它就会成为晶体；而相反地，只要有 1 个原子脱离了临界晶核，它便成了晶胚。因此如式（8.11）所示，ν_c 的数值等于在临界晶核的表面原子数 n_s 上乘以单位时间里原子跃迁的次数 ν_+。

$$\nu_c\approx n_s\cdot\nu_+ \tag{8.11}$$

再进一步分析，n_s 的数值可以设想用边长为 $2r_a$（原子直径）的正方形来覆盖晶核表面时所必须的正方形个数来近似地计算。另外，ν_+ 的数值可以根据扩散系数的基本公式 $D=\nu_+\cdot\lambda^2$ [式（6.8）]，以及液相的扩散系数 D^L，跃迁距离 $\lambda(=2r_a)$ 进行推算，所以 ν_c 可以由式（8.12）求出。

$$\nu_c \approx \frac{4\pi r_c^2}{(2r_a)^2}\cdot\frac{D^L}{(2r_a)^2}=\frac{\pi r_c^2}{4r_a^4}D^L \tag{8.12}$$

[例题 8.4] 试根据表 8.1 的数据，推算纯 Cu 凝固时均匀形核的频率（形核率）。此时，根据图 6.14 所示可估计液相的扩散系数 $D^L \approx 10^{-9}\ m^2\cdot s^{-1}$。

[解] 由晶胚到临界晶核的迁移频率如下式所示是非常大的。

$$\nu_c \approx \frac{\pi\cdot(1.25\times10^{-9})^2}{4\cdot(0.128\times10^{-9})^4}\times10^{-9}=4.6\times10^{12}\ s^{-1}$$

另一方面，临界晶核的密度极其微小，$N_c/V=10^{-4}\ m^{-3}$，所以形核率为

$$I(\Delta T=236K)=4.6\times10^8\ m^{-3}\cdot s^{-1}=0.46\ mm^{-3}\cdot s^{-1}$$

这就是说，当我们注视体积为 $1mm^3$ 的过冷液相时，大约每 2s 能看到 1 个晶核的生成。另外，如图 8.4(b)下图所示，只要过冷度仅仅增加 10K（相当于 ΔT_{max}的 4%）的数值，形核率将增加 100 倍。

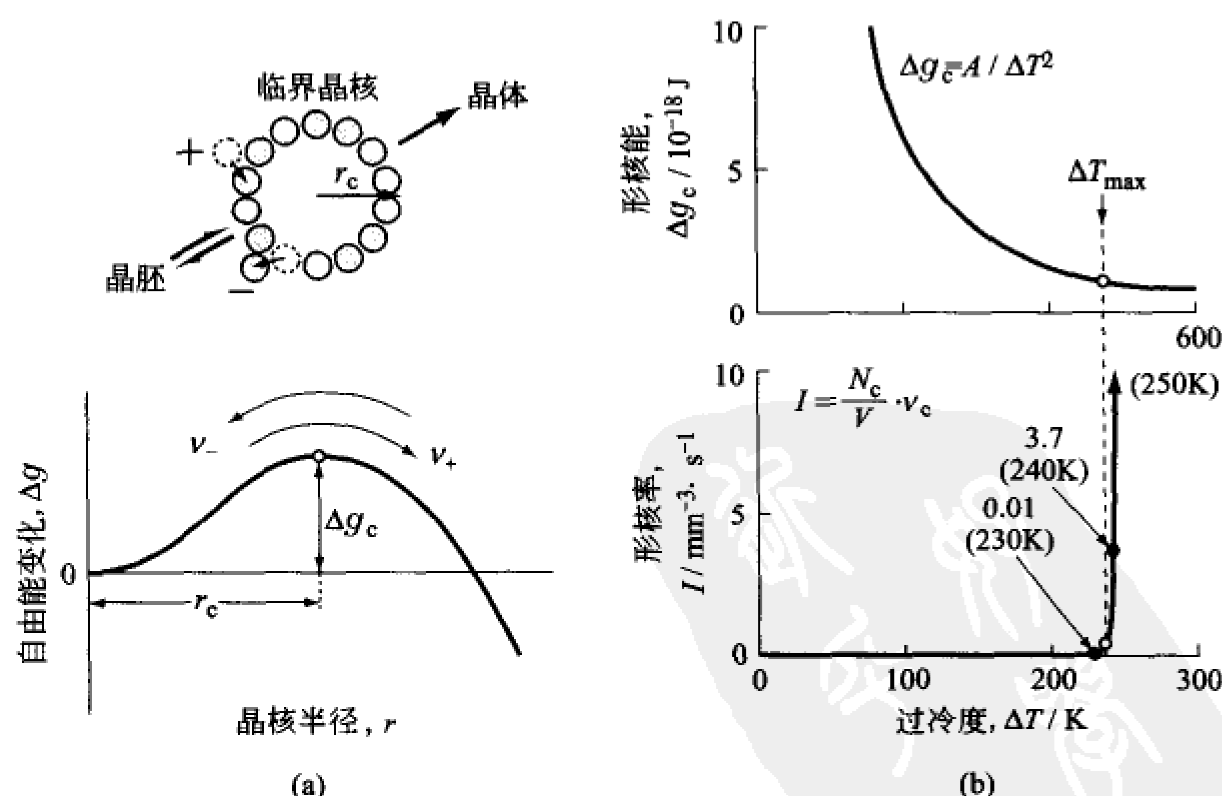


图 8.4　自发形核的形核率

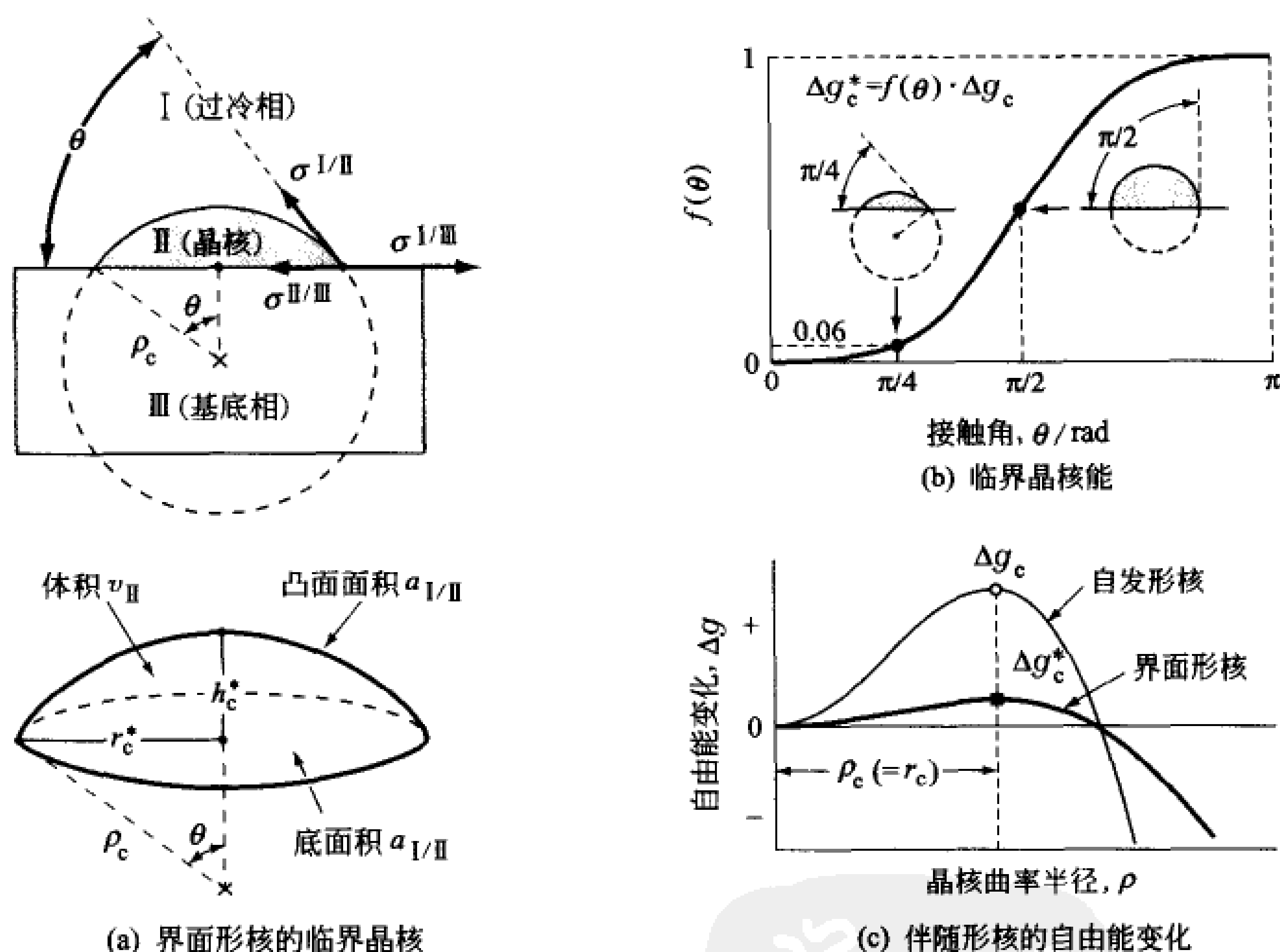
（b）是纯 Cu 凝固的计算值

8.1.3 不均匀形核（界面形核）

现实的形核，并不是上述的自发形核，多数情况下是在少量的不拘种类的“基底相”表面上形成晶核[1]，把这类形核称作不均匀形核（或者界面形核）。可以利用透镜模型或圆盘模型（也可称为碉堡模型）来进行解析。

（1）透镜状临界晶核模型

在过冷气相或液相（Ⅰ）和基底相（Ⅲ）之间的界面上液相（Ⅱ）形核时，临界晶核如图 8.5(a) 所示，可以应用透镜模型描述，这时各种界面能之间存在着下面的关系式。



(a) 界面形核的临界晶核　(b) 临界晶核能　(c) 伴随形核的自由能变化

图 8.5 界面形核（不均匀形核）的透镜模型

$$\sigma^{\mathrm{I}/\mathrm{III}}-\sigma^{\mathrm{II}/\mathrm{III}}=\sigma^{\mathrm{I}/\mathrm{II}}\cos\theta \quad \text{[杨 (T. Young) 公式, 1805 年]} \tag{8.13}$$

这里，θ 是接触角也称润湿角，生成相与基底相之间的润湿性越好，则

[1] 中谷宇吉郎（1936 年）用兔毛为基底相，在人工雪的形核实验方面获得了成功。

θ 值越小。

伴随这种透镜状晶核的形成，自由能的变化可以用式（8.14）近似表示❶。

$$\Delta g^* = \overset{[\text{体积能}]}{-\left(\frac{\Delta G}{V}\right) v_{\mathrm{II}}} + \overset{[\text{凸面能}]}{\sigma^{\mathrm{I/II}} a_{\mathrm{I/II}}} + \overset{[\text{底面能}]}{(\sigma^{\mathrm{II/III}} - \sigma^{\mathrm{I/II}}) a_{\mathrm{II/III}}} \tag{8.14}$$

$$\Delta g^* = f(\theta) \cdot \left[-\frac{\Delta G}{V} \cdot \frac{4\pi}{3}\rho^3 + \sigma^{\mathrm{I/II}} \cdot 4\pi\rho^2 \right] \tag{8.14$'$}$$

这里，$f(\theta)$ 是透镜与同样曲率半径的球体体积之比，可用下式计算。

$$f(\theta) = \left(\frac{\text{透镜体积}}{\text{球体体积}}\right) = \frac{(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)}{4}$$

$$f(\theta) \approx \frac{\theta^4}{16}(3-\theta^2) \quad \left[\theta < \frac{\pi}{4}\right] \tag{8.14$''$}$$

必须注意的是式（8.14′）中的 [ ] 项是与前面描述自发形核的式（8.1）中的相应各项完全相同，因此，透镜的曲率半径的临界值 ρ_c 如式（8.16）所示，这与自发形核中的临界半径 r_c 是完全等同的。

$$\left(\frac{\partial \Delta g^*}{\partial \rho}\right)_{\rho_c} = 0 \Rightarrow$$

$$\rho_c = r_c = \frac{2\sigma^{\mathrm{I/II}} V}{\Delta G} \tag{8.16}$$

另一方面，透镜状临界晶核的生成能如式（8.17）。

$$\Delta g_c^* = f(\theta) \cdot \Delta g^* = f(\theta) \cdot \frac{4\pi}{3}\rho_c^2 \sigma^{\mathrm{I/II}} \tag{8.17}$$

如图 8.5(b) 所示，在接触角小的时候，比如 $\theta = \pi/4$，有 $f(\theta) \approx 0.06$，

❶ 透镜的体积、底面和透镜面的面积用式（8.15）求出。

$$\left.\begin{aligned} v_{\mathrm{II}} &= \int_0^h \pi(r^*)^2 \mathrm{d}h = f(\theta) \cdot \left(\frac{4\pi}{3}\right)\rho^3 \\ a_{\mathrm{II/III}} &= \pi(r^*)^2 = \pi\rho^2(1-\cos^2\theta) \\ a_{\mathrm{I/II}} &= \int_0^h (2\pi r^*/\sin\theta)\mathrm{d}h = 2\pi\rho^2(1-\cos\theta) \end{aligned}\right\} \tag{8.15}$$

式（8.15）中的 ρ 是凸面的曲率半径，将这些代入式（8.14），并用式（8.13）整理，可以得到式（8.14′）。

因此，$\Delta g_c^* \ll \Delta g_c$。由此可见，在同样过冷度 ΔT 下进行比较时，基底相界面上的透镜状临界晶核的形核率，要比球状的自发晶核的形核率大得多。

（2）圆盘状临界晶核模型

对于固相（Ⅱ）在基底相（Ⅲ）的表面上形核的情况，圆盘模型比上述的透镜模型更显得实际些。在这个模型（见图 8.6 所示）中，虽然涉及到 4 种界面能（$\sigma_F^{I/II}$、$\sigma_E^{I/II}$、$\sigma^{I/III}$、$\sigma^{II/III}$），但是从形状稳定性考虑，如下面的例题所示，可以只简约化为 2 种基本参数。

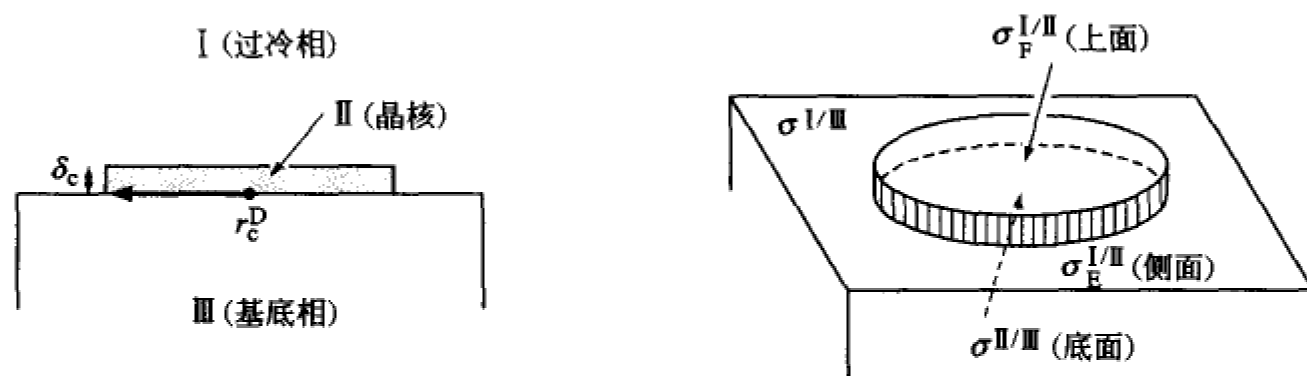


图 8.6 界面形核（不均匀形核）的圆盘模型

［例题 8.5］ 利用体积一定时的“有约束条件极小值问题”的解法，试推导圆盘晶核（半径为 r^D，厚度为 δ）的稳定尺寸比（δ/r^D）。

［解］ 圆盘晶核的体积和生成这个晶核的能量增值如下

圆盘体积 $$v_D=\pi(r^D)^2\delta$$

界面能 $$[\Delta g^D]_{界面}=\pi(r^D)^2[\sigma_F^{I/II}+\sigma^{II/III}-\sigma^{I/II}]+2\pi r^D\delta\cdot\sigma_E^{I/II}$$

所以，在体积一定时界面能为极小值的尺寸比利用拉格朗奇不定乘子 λ 可以求得如下的结果。

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial[\Delta g^D]_{界面}}{\partial r^D}=\lambda\cdot\frac{\partial v_D}{\partial r^D}\\ \frac{\partial[\Delta g^D]_{界面}}{\partial\delta}=\lambda\cdot\frac{\partial v_D}{\partial\delta}\end{aligned}\right\}\Rightarrow\frac{\delta}{r^D}=\frac{\Delta\sigma}{\sigma_E^{I/II}}\tag{8.18}$$

这里，$\Delta\sigma=\sigma_F^{I/II}+\sigma^{II/III}-\sigma^{I/III}$，是圆盘面的能量增量，另外 $\sigma_E^{I/II}$ 是圆盘的侧面能量。

基于以上的考察，圆盘晶核的临界半径（r_c^D）、临界厚度（δ_c），以及形核能 Δg_c^D 可求得如下。

首先，伴随圆盘晶核形成的自由能变化如式（8.19）。

$$\begin{aligned}\Delta g^{D} &= \underbrace{-\left(\frac{\Delta G}{V}\right)\pi(r^{D})^{2}\delta}_{[\text{体积能}]}+\underbrace{\pi(r^{D})^{2}\cdot\Delta\sigma}_{[\text{圆盘界面能}]}+\underbrace{2\pi r^{D}\delta\cdot\sigma_{E}^{I/II}}_{[\text{圆盘侧面能}]}\\ &=-\frac{\Delta G}{V}\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{E}^{I/II}}\pi(r^{D})^{3}+3\Delta\sigma\cdot\pi(r^{D})^{2}\end{aligned} \tag{8.19}$$

这里，应用式（8.18）把表达式整理成只含有一个变量 r^{D}。

从式（8.19）出发，可求得圆盘晶核的半径和厚度的临界值如下。

$$\left.\begin{aligned}&\left(\frac{\partial\Delta g^{D}}{\partial r^{D}}\right)_{r_{c}^{D}}=0 \quad\Rightarrow\quad r_{c}^{D}=\frac{2\sigma_{E}^{I/II}V}{\Delta G}\\ &\delta_{c}=\frac{\Delta\sigma}{\sigma_{E}^{I/II}}\cdot r_{c}^{D}=\frac{2\Delta\sigma V}{\Delta G}\end{aligned}\right\} \tag{8.20}$$

再进一步，根据式（8.19）、式（8.20）可以求出临界晶核的生成能如下。

$$\Delta g_{c}^{D}=\pi(r_{c}^{D})^{2}\cdot\Delta\sigma \tag{8.21}$$

将上述结果加以总结，自发形核和界面形核中的基本参数、临界晶核的形状以及生成能的数据已列入表 8.2 中。

表 8.2　临界晶核模型的对比

	球模型	透镜模型	圆盘模型
基本参数	$\sigma^{I/II}$	$\sigma^{I/II}$ θ(接触角)	$\Delta\sigma=\sigma_{F}^{I/II}+\sigma^{II/III}-\sigma^{I/III}$ $\sigma_{E}^{I/II}$（侧面能）
临界晶核尺寸	$r_{c}=\frac{2\sigma^{I/II}V}{\Delta G}$	$r_{c}^{*}=\left(\frac{2\sigma^{I/II}V}{\Delta G}\right)\sin\theta$ $h_{c}^{*}=\left(\frac{2\sigma^{I/II}V}{\Delta G}\right)(1-\cos\theta)$	$r_{c}^{D}=\frac{2\sigma_{E}^{I/II}V}{\Delta G}$ $\delta_{c}=\frac{2\Delta\sigma V}{\Delta G}$
生成能	$\Delta g_{c}=\frac{4}{3}\pi r_{c}^{2}\cdot\sigma^{I/II}$	$\Delta g_{c}^{*}=f(\theta)\cdot\frac{4}{3}\pi\rho_{c}^{2}\cdot\sigma^{I/II}$	$\Delta g_{c}^{D}=\pi(r_{c}^{D})^{2}\cdot\Delta\sigma$

8.2　溶体中的均匀形核

8.2.1　溶体中的浓度起伏

对于溶体中形核的分析不仅要考虑到结构的变化，而且必须考虑成分的变化，所以比前节的纯物质的情况要复杂。在进入正题之前，先来考察一个

关于“浓度起伏”的初级例题。

[例题 8.6] 试推算在 A、B 原子以 x_A、x_B 的原子分数溶合而成的溶体中，发生由 m 个 A 原子和 n 个 B 原子组成一个原子集团的偶发概率。

[解] 要求出的这个概率相当于从 A 球和 B 球混合的箱子中取出 $(m+n)$ 个球时，m 个 A 和 n 个 B 被连续取出的概率再乘以可调换总数，可用式 (8.22) 来计算。

$$P_{m+n}=x_A^m\cdot x_B^n\cdot\frac{(m+n)!}{m!n!} \tag{8.22}$$

例如，$x_B=0.01$ 的溶体中形成 A∶B=1∶1 ($m=n=10$) 的团簇的概率如下

$$P_{10+10}=(0.99)^{10}\cdot(0.01)^{10}\cdot\frac{20!}{(10!)^2}=2\times10^{-15}$$

可以看出概率是非常小的。

但是，上述的计算是把构成这个微小团簇的 A 和 B 的原子数限定在恰好是 $m=n=10$ 的情况，从“起伏”的本质来考虑，给 m 和 n 以 10 ± 3 的容许度应该是更合适的，这样的微小团簇的存在概率的数值为

$$P_{(10\pm3)+(10\pm3)}=\sum_{m,n=7}^{13}(0.99)^m\cdot(0.01)^n\cdot(m+n)!/(m!n!)\approx2\times10^{-9}$$

可以看出，比前者的概率增加了 10^6 倍之多。

构成体积为 1 mm³ 的溶体的原子总数大约是 10^{20} 个，A∶B 大约为 1∶1 的微小团簇在 1 mm³ 的溶体中大约有 2×10^{11} 个，换算成距离来考虑，团簇的间隔应该是大约为 0.2 μm。而且，因为每个原子都在以每秒 10^{13} 左右的次数激烈热振动而且进行着布朗运动，所以，在溶体中的每个部分都在不断地进行着这种微小团簇的集散离合。与上述的生成相成分相似的微小团簇，下面将称之为“适配团簇 (compatible assembly)”。勃列留斯 (G. Borelius, 1937 年)[6] 等正是以这种团簇的存在为前提，构想并展开了他们的关于溶体形核热力学的研究。

8.2.2　溶体中的形核驱动力

如图 8.7(c) 所示，θ 相 (A_mB_n) 从 A-B 系溶液 (B 的浓度为 x_B^L) 中形核时的驱动力既不是 ΔG_1，也不是 ΔG_2。因为 ΔG_1(②→④) 对应的是过饱和液相②分解成为平衡液相①和 θ 相③的过程，也就是说，它是推进 θ 相形核后继续析出的能量；而 ΔG_2(⑤→③) 对应的是与 θ 相同成分的液相转

变为θ相的过程，就是说，它是推进θ相凝固进行的能量。

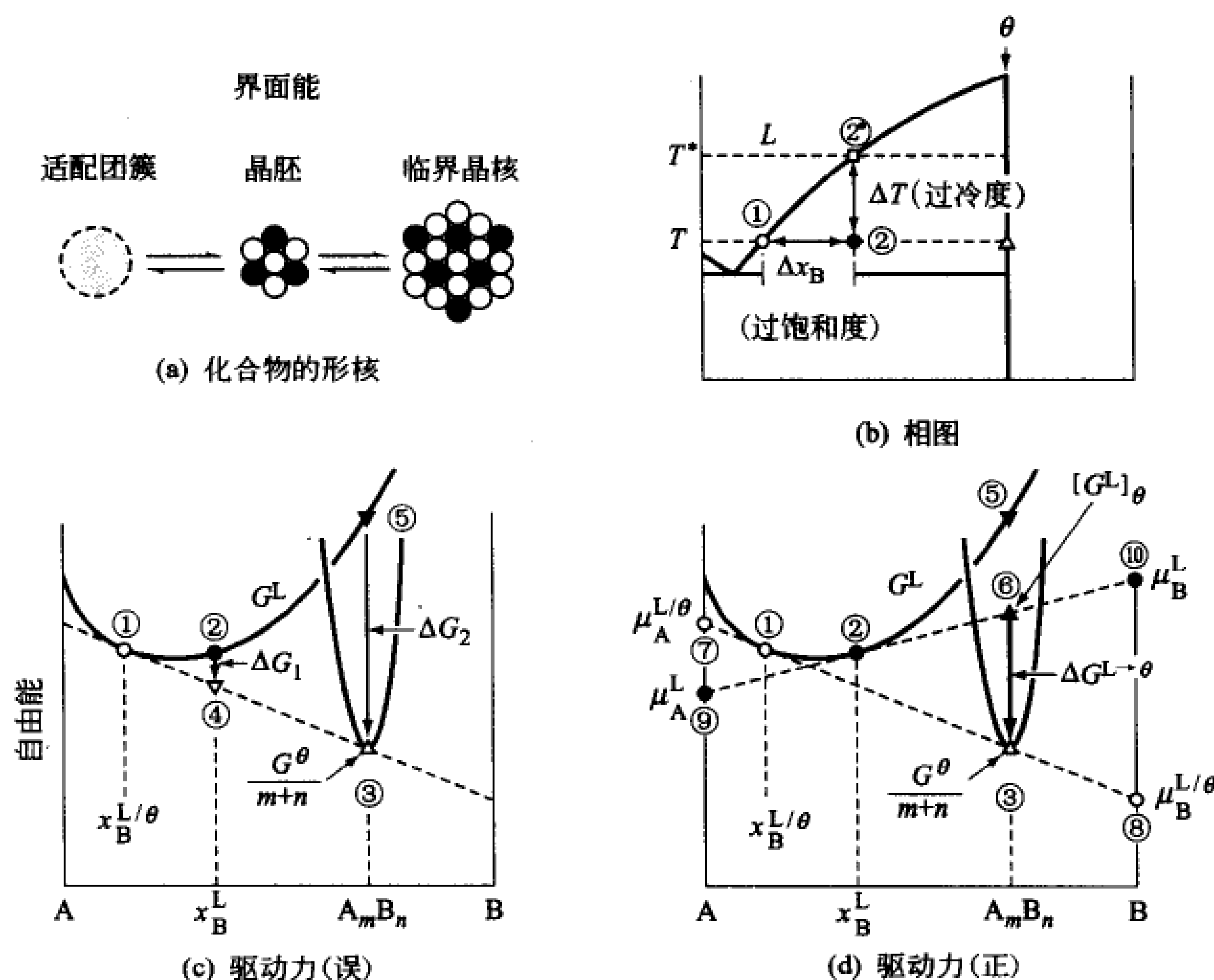


图 8.7　从 A-B 系过饱和溶液中形成化合物（A_mB_n）晶核时的驱动力

本节中所要考察的形核驱动力是在液相②中存在的“适配团簇”转移成θ相时的自由能变化，相当于图 8.7(d) 中所示的 $\Delta G^{L\to\theta}$(⑥→③)。这样分析的理由可以借助于化学势（见 3.4 节）的概念做如下解释。

A-B 系溶液②中的原子 A 和 B 所实际具有的自由能，也就是说它们的化学势 μ_A^L 和 μ_B^L，是用过自由能曲线上的②点所做切线与 A、B 两轴的两个交点（⑨、⑩）表示的，而在溶液中产生的适配团簇（A∶B=m∶n）的自由能是⑥，所以推动形核进行的驱动力是⑥→③，因而，两者之间的关系可以用式（8.23）和式（8.24）描述。

适配团簇的自由能　$$[G^L]_\theta=\frac{m}{m+n}\mu_A^L+\frac{n}{m+n}\mu_B^L \tag{8.23}$$

形核驱动力　$$\Delta G^{L\to\theta}=[G^L]_\theta-\frac{G^\theta}{m+n}$$

$$=\frac{m}{m+n}(\mu_A^L-\mu_A^{L/\theta})+\frac{n}{m+n}(\mu_B^L-\mu_B^{L/\theta}) \tag{8.24}$$

[例题 8.7] 试证明，在 A-B 系的低浓度溶液中 θ 相（A_mB_n）形核时的驱动力如式（8.25）所示。这里，$x_B^{L/\theta}$ 是 θ 相在液相中的平衡溶解度。

形核驱动力 $$\Delta G^{L\to\theta} \approx \frac{n}{m+n} RT \cdot \ln\left(\frac{x_B^L}{x_B^{L/\theta}}\right) \quad (8.25)$$

[解] 在 $x_B^L \ll 1$ 时，图 8.7(d) 中的⑦和⑨便非常接近，所以式（8.24）中的第 1 项可以省略。另外，第 2 项中的 μ_B^L 和 $\mu_B^{L/\theta}$ 根据正规溶体模型可按下面两个公式近似处理。

$$\mu_B^L \approx {}^0G_B^L + \Omega_{AB}^L + RT\ln x_B^L$$
$$\mu_B^{L/\theta} \approx {}^0G_B^L + \Omega_{AB}^L + RT\ln x_B^{L/\theta}$$

将上两式代入式（8.24），便可以得到题目中给出的式（8.25）。

另外，溶解度曲线一般来说常用式（8.26）近似描述 [参见式(4.33)]。

$$x_B^{L/\theta} \approx K_\theta^L \exp\left(-\frac{Q_\theta}{RT}\right) \text{ 或 } \ln x_B^{L/\theta} \approx \ln K_\theta^L - \frac{Q_\theta}{RT} \quad (8.26)$$

因此，式（8.25）也可以写成如式（8.27）的形式。

形核驱动力 $$\Delta G^{L\to\theta} \approx \frac{n}{m+n} \cdot \frac{Q_\theta}{T^*} \cdot \Delta T \quad (8.27)$$

这里，T^* 为初晶线⑦ 的温度，$\Delta T(=T^*-T)$ 为过冷度。

8.2.3 溶体中临界晶核的半径与形核率

在 A-B 系的过饱和溶液中析出 1 个半径为 r 的球状 θ 相（A_mB_n）时，与前节中的式（8.1）一样，其自由能的变化可以用式（8.28）表示。

$$\Delta g^\theta = -\frac{\Delta G^{L\to\theta}}{V_\theta} \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 + \sigma^{\theta/L} \cdot 4\pi r^2 \quad (8.28)$$

这里，V_θ 是 θ 相的摩尔体积；$\sigma^{\theta/L}$ 是液相与 θ 相之间的界面能。

θ 相的临界晶核半径 r_c^θ 和生成能 Δg_c^θ 的数值可由式（8.28）的极值条件求出如式（8.29）。

$$\frac{\partial \Delta g^\theta}{\partial r} = 0 \quad \Rightarrow \quad r_c^\theta = \frac{2\sigma^{\theta/L} V_\theta}{\Delta G^{L\to\theta}}$$
$$\Delta g_c^\theta = \frac{4\pi}{3} \sigma^{\theta/L} (r_c^\theta)^2 \quad (8.29)$$

进一步用前面的式（8.26）和式（8.27）加以整理，可得到下面的关系式。

$$r_c^\theta=\frac{2(m+n)\sigma^{\theta/L}V_\theta}{nRT\cdot\ln(x_B^L/x_B^{L/\theta})}\approx\frac{2(m+n)\sigma^{\theta/L}V_\theta}{nQ_\theta}\cdot\left(\frac{T^*}{\Delta T}\right) \tag{8.30}$$

［例题 8.8］ 试推算把 Pb-1%（摩尔）Cu 合金从液相区开始一直快速冷却到比初晶线低 60K 的温度时，所生成的 Cu 晶体的临界晶核半径和生成能。这时，Cu 晶体与液体 Pb 之间的界面能 $\sigma^{Cu/L_{Pb}}=0.22\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$。Cu 在液态 Pb 中的溶解度为

$$x_{Cu}^L\approx 20\exp\left(-\frac{47000}{RT}\right) \tag{8.31}$$

（请参照图 8.8 中的相图）。

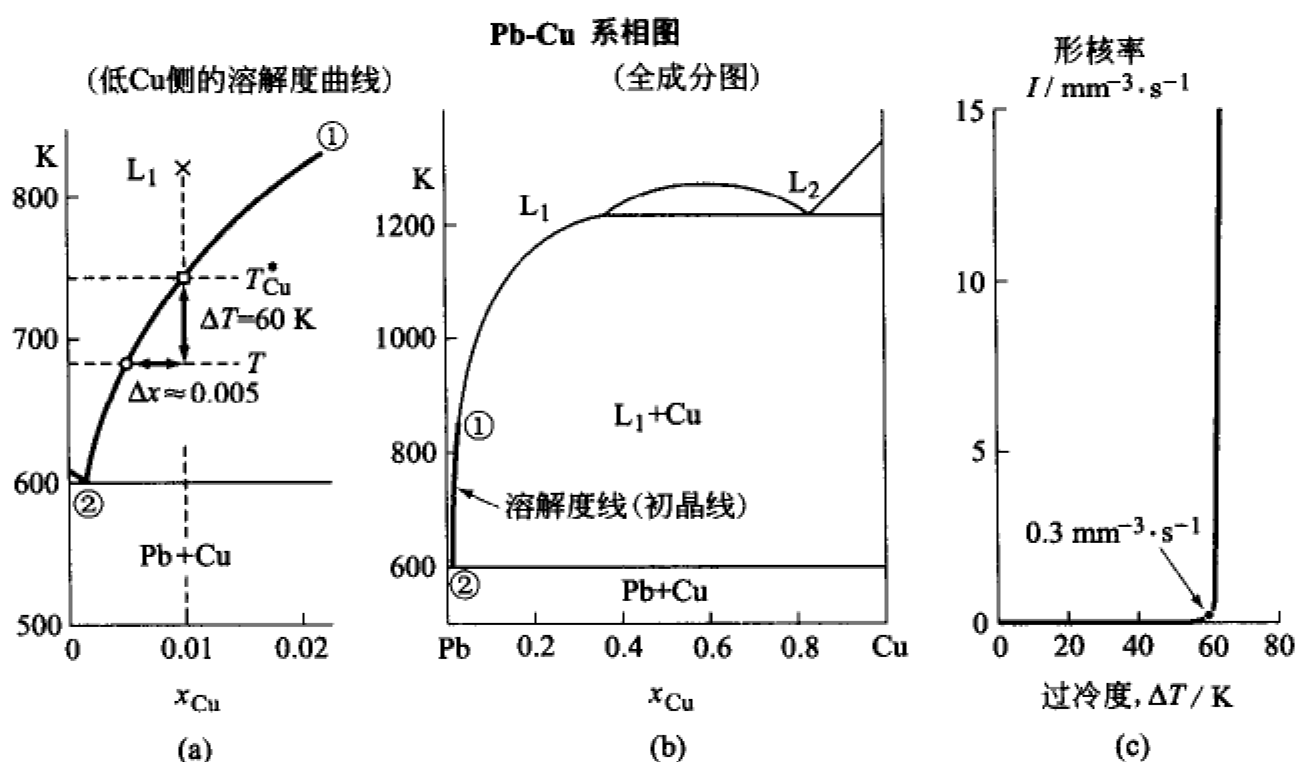


图 8.8 Cu 从 Pb-Cu 系液相（$x_{Cu}=0.01$）中析出时的形核率

［解］ 将 Pb-1%（摩尔）Cu 合金从液相区缓慢冷却下来时，Cu 晶体开始结晶出来的温度即初晶温度，可以根据问题中给出的式（8.31）推算出来，即 $T_{Cu}^*=744\text{ K}$。因此，快冷到 $T=T^*-60=684\text{ K}$ 时，根据式（8.29）和式（8.30）所形成的临界晶核半径和生成能如下。

$$r_c^{Cu}=2\times0.22\times7.1+10^{-6}\times744/(47000\times60)=0.824\times10^{-9}\text{m}$$

$$\Delta g_c^{Cu}=(4\pi/3)\times0.22\times(0.824\times10^{-9})^2=6.25\times10^{-19}\text{J}$$

这里，Cu 的摩尔体积取值为 $V_{Cu}=7.1\times10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

如上所述方式推测出临界晶核的半径和生成能之后，再根据前节考察纯

物质形核问题时基本相同的思路，能够推算出临界晶核的平衡密度和生成频率即形核率。

首先，可用与式（8.5）类似的式（8.32）来表示临界晶核的平衡密度。

$$N_c^\theta \approx N_B \exp\left(-\frac{\Delta g_c^\theta}{k_B T}\right) \tag{8.32}$$

这里，N_B 是存在于 1 mol 溶液中的 B 原子总数。

下面计算 θ 相的晶胚转移成临界晶核的频度 ν_c^θ。在纯物质的相关式（8.12）上乘以临界晶核周围的 B 原子的分数（x_B^L）可以得到式（8.33）。

$$\nu_c^\theta \approx \frac{\pi r_c^2}{4 r_a^4} D_B^L \cdot x_B^L \tag{8.33}$$

于是，最后可以根据下面的公式（8.34）计算 θ 相的临界晶核形核率。

$$\text{形核率} \qquad I_\theta \approx \frac{N_c^\theta}{V^L} \cdot \nu_c^\theta \tag{8.34}$$

这里，V^L 是溶液相的摩尔体积。

将以上的各式应用到［例题 8.8］的 Pb-1%（摩尔）Cu 合金的情况时，可得到如下结果。

① Cu 晶体的临界晶核平均密度

$$N_c^{Cu} \approx 6\times 10^{23}\times 0.01\cdot \exp\left(-\frac{6.25\times 10^{-19}}{1.38\times 10^{-23}\times 684}\right)=1.05\times 10^{-7}\ \text{mol}^{-1}$$

② 单位体积的平衡密度，这时液体 Pb 的摩尔体积的取值为 $V_{Pb}^L = 1.94\times 10^{-5}\ \text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$。

$$\frac{N_c^{Cu}}{V_{Pb}^L} \approx \frac{1.05\times 10^{-7}}{1.94\times 10^{-5}} = 5.4\times 10^{-3}\ \text{m}^{-3}$$

③ 由晶胚到临界晶核的转变频率，取 $D_{Cu}^L \approx 3\times 10^{-9}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

$$\nu_c^{Cu} = [\pi(8.24\times 10^{-10})^2/4(1.28\times 10^{-10})^4]\times 3\times 10^{-9}\times 0.01 = 6\times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$$

④ 由以上分析，可以得到 Pb-1%（摩尔）Cu 溶液在过冷度为 60 K 时，Cu 晶体的形核率如下。

$$I_{Cu} \approx 5.4\times 10^{-3}\times 6\times 10^{10} \approx 3\times 10^8\ \text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1} = 0.3\ \text{mm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$$

如图 8.8(c) 所示，过冷度超过 60 K 时，形核率急剧增加。

8.3 变质处理的形核

在久旱期间，向空中喷撒碘化银（AgI）或碘化铅（PbI），使过冷空气

中的水蒸气在微小的晶体表面上通过不均匀形核而凝结，于是将会降下甘霖❶。类似这种情形，通过形核剂来促进凝结或凝固的技术被称作“变质处理”或“变质”。这里，将基于上述的热力学解析方法，来考察通过变质处理实现凝固组织控制的基本理论问题。

8.3.1 通过变质控制初晶形态

首先来分析一个共晶型合金的初晶组织细化方面的例题。

[例题 8.9] 在过共晶硅铝明合金（Al-16%Si）的凝固组织中，如图 8.9(a上）所示，可以看到直径约 100 μm 的粗大的初晶 Si，但是，通过加入微量的P，如图 8.9(a下）所示，初晶 Si 被十分显著地细化。试根据形核热力学的知识，来分析这一现象。

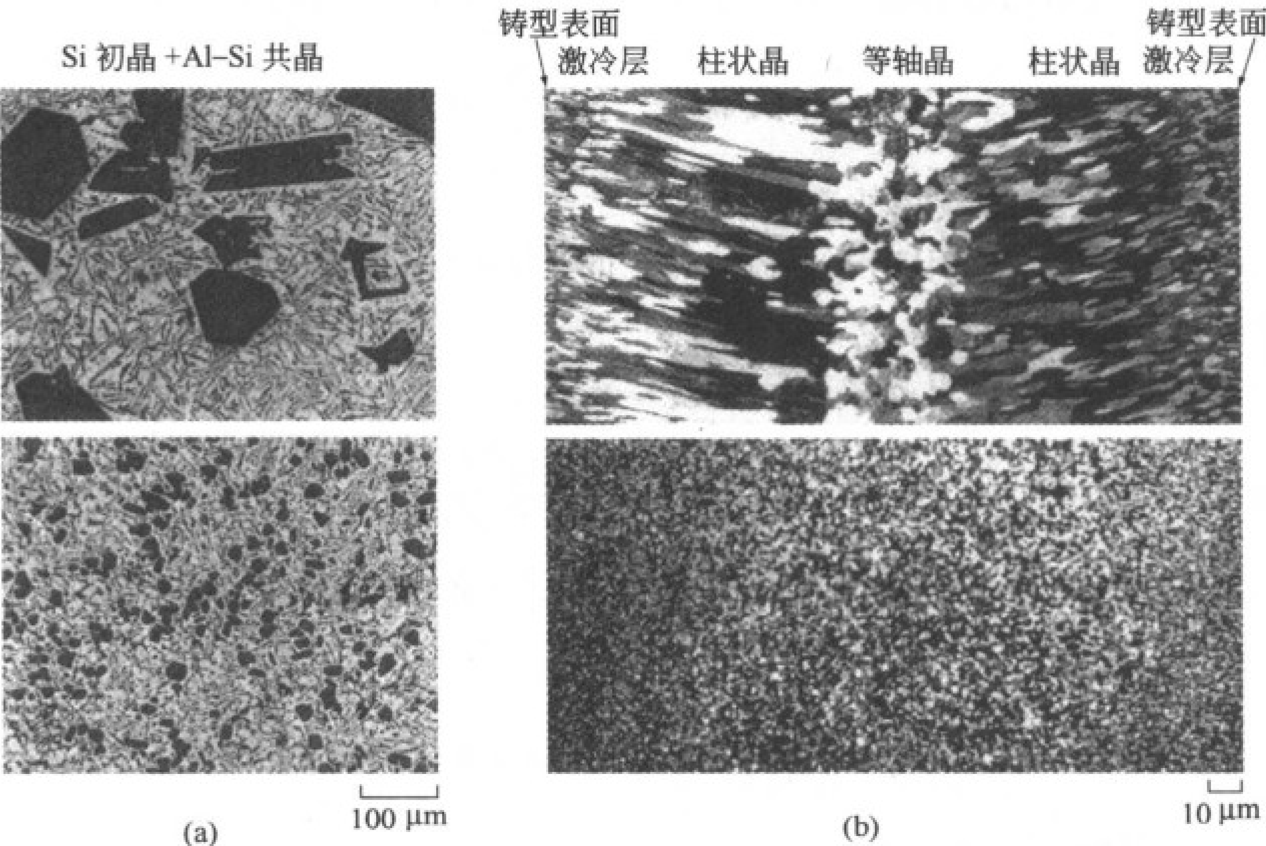


图 8.9 变质处理对凝固组织的控制

（a上）Al-16%Si 合金的凝固组织；（a下）通过P变质处理实现的初晶 Si 的细化[7,8]；（b上）17Cr 不锈钢的铸造组织；（b下）通过 Ti 变质处理实现的等轴细晶化[9]

[解] ①Al-Si 系合金中粗大初晶 Si 的形成　如图 8.10(b) 所示，Al-Si 系合金（硅铝明）是共晶类型，Si 在液体中的溶解度可用下式近似表示。

---

❶ AgI 和 PbI 都是六方晶体，其结构与冰的晶体十分相似，只需要极小的过冷度（$\Delta T \approx 5$ K），冰的晶体就实现界面形核。

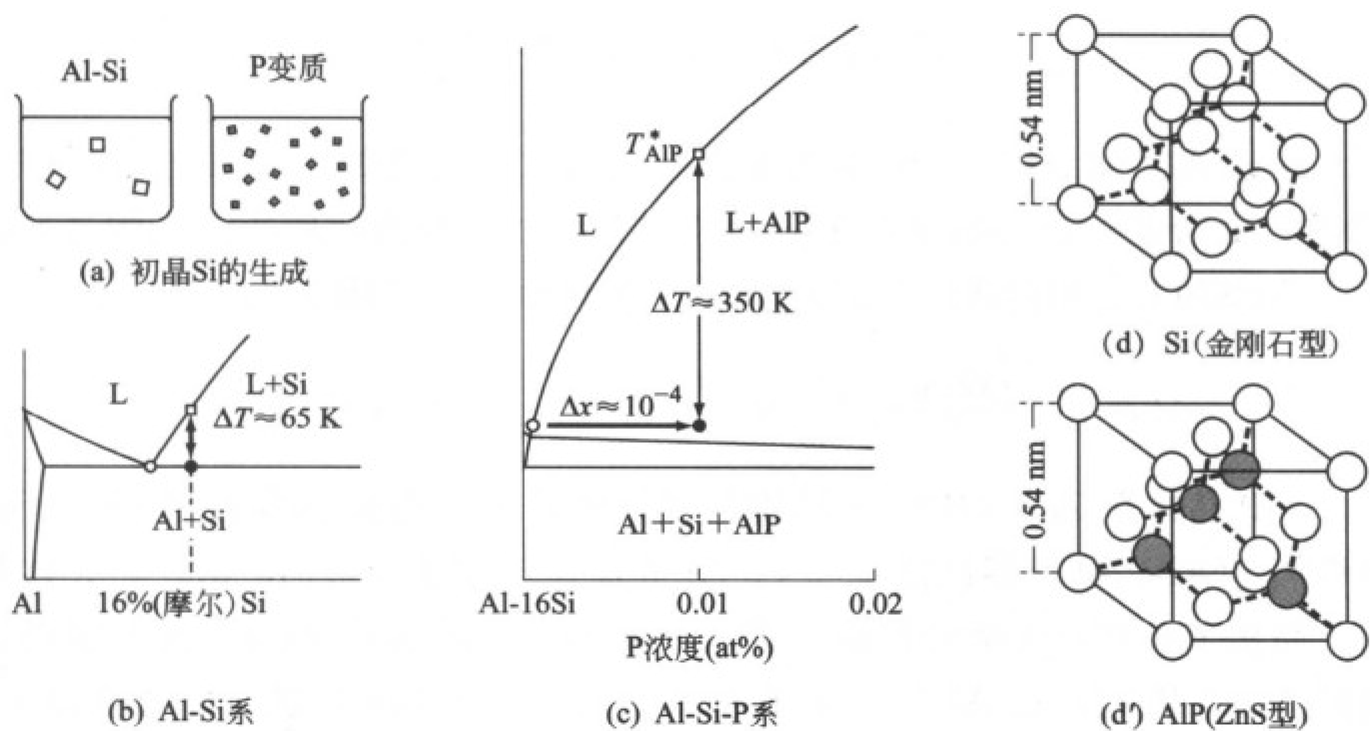


图 8.10 (a)，(b) Al-Si 系中的初晶 Si 不可能自发形核；(c) Al-Si-P 系中初晶 AlP 自发形核；(d)，(d′) 因为 Si 晶体和 AlP 晶体的适配性良好，所以在 AlP（一次核）的表面上可生成 Si（二次核）

$$x_{\mathrm{Si}}^{\mathrm{L}} \approx 6.4\exp\left(-\frac{28000}{RT}\right)$$

因此，16%Si 合金的初晶温度 $T_{\mathrm{Si}}^{*} \approx 915$ K。一直快冷至共晶温度时的过冷度 $\Delta T \approx 65$K，生成初晶 Si 的驱动力为

$$\Delta G^{\mathrm{L}\to\mathrm{Si}} \approx Q_{\mathrm{Si}}(\Delta T/T_{\mathrm{Si}}^{*}) \approx 28000 \times 65/915 \approx 2.0\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

Si 是共价键结合，所以它与液态 Al 之间的界面能数值与金属/金属的界面能（$0.1 \sim 0.3\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$）相比，应该更大，所以假定为 $\sigma^{\mathrm{Si/Al}} \approx 0.5\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$，如表 8.3 所示，临界晶核半径 r_c 是前述的 Pb-Cu 系的数值的 7 倍。形核率 $I \approx 0$。

表 8.3 二元合金中初晶的形核

合金系	初晶	过冷度 ΔT/K	驱动力 $\Delta G/\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$	临界晶核半径 r_c/nm	形核率 $I/\mathrm{mm^{-3} \cdot s^{-1}}$	形核模式
Pb-1%Cu	Cu	60	3.8	0.82	0.3	自发形核
Al-16%Si	Si	65	2.0	5.9	—	界面形核
Al-0.01%P	AlP	350	20.3	0.58	5.6	自发形核

因此，Al-Si 合金的初晶 Si 并不是自发形核，而是在夹杂物粒子（如 MgO 或 Al_2O_3）的表面上进行非均匀形核，直到长得很大。

② Al-Si 合金中添加微量 P 时，AlP 的自发形核　Al-P 系中存在一个 AlP 化合物。AlP 的熔点很高（$T_m \approx 2770$ K），其在液态 Al 中的溶解度并不准确知道，但在低浓度区域可以用下式近似描述。

$$x_{P}^{L} \approx 1.2 \times 10^{2} \exp\left(-\frac{150000}{RT}\right)$$

假设 AlP 在 Al-16%Si 中的溶解度也可这样近似处理，浓度为 0.01%（摩尔）P 合金的初晶温度为 $T_{AlP}^{*} \approx 1290$ K，由 P 变质处理所诱发的过冷度为 $\Delta T \approx 350$ K。根据式（8.27），AlP 生成的驱动力可用下式估算。

$$\Delta G^{L \to AlP} \approx \frac{Q_{AlP}}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T_{AlP}^{*}} \approx \frac{150000}{2} \cdot \frac{350}{1290} \approx 20.3\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

AlP 晶体是 ZnS（B3）型结构的半导体，具有类似于 Si 的性能，所以可以假定 AlP/Al 的界面能也与 Si/Al 界面能的数值（$0.5\ \mathrm{J \cdot m^{-2}}$）大体相同。晶核半径和形核率的数值如表 8.3 所示，与前述的 Pb-Cu 系的情况是很接近的，因而，在 Al-16%Si 中添加 0.01%（摩尔）P 进行变质处理时，可以推测 AlP 是自发形核的❶。

③ 以 AlP 为基底相时 Si 的界面形核　AlP 的晶体结构如图 8.10(d) 和 (d′) 中所示，不仅与 Si 是同一类型的，而且晶格常数也近乎相等，所以一旦 AlP 自发形核，以此为基底相，初晶 Si 也立即界面形核。与以上的分析完全相同的实例还有 Al-Ge 系过共晶合金的变质处理，这时添加微量的 As 作为变质剂。AlAs（ZnS 型，$a=0.562$ nm）作为一次晶核析出之后，以此为基底相初晶 Ge（金刚石型，$a=0.565$ nm）界面形核，已经确认，其结果是使初晶 Ge 实现了极显著的细化[8]。

8.3.2　通过变质细化凝固组织

通常的凝固组织是由下述 3 个部分组成的：①沿铸型表面生成的由细小晶粒组成的激冷层；②在凝固的最终阶段生成的处于中心部的等轴晶带；③沿着热流方向形成的中间部位的柱状晶带。

前面给出的图 8.9(b 上）所示是连续铸造板坯的纵截面组织。柱状晶带是一种粗晶组织，容易诱发轧制裂纹，所以非常希望能通过变质处理来实现等轴化和细晶化。现在来考察一下这种情况的变质机理。

[例题 8.10]　试分析说明为实现凝固组织的等轴、细晶化，对变质剂性能的要求。

[解]　为了获得细小的等轴组织，要使一次晶核（θ）在液体中均匀地

❶ 在 Al 合金中加 P 做变质处理时，通常是使用 Cu-P 系母合金，这时 P 的回收率可达 1/5 左右[7]。

形核，然后以这些晶核为基底相，使凝固相（S）实现界面形核，这时，必须满足下面几个条件。

① θ 相的生成驱动力（$\Delta G^{L\to\theta}$）足够大；②θ 相与液相的界面能 $\sigma^{\theta/L}$ 要足够小；③θ 相与凝固相的界面能 $\sigma^{\theta/S}$ 要比与液相间的 $\sigma^{\theta/L}$ 更小。

但是，能够满足①～③的3个条件的变质剂是极少存在的，所以在通常情况下如图 8.11(a 下）所示，是通过 3 个阶段（一次核→基底相→凝固）的系列过程来实现变质的。

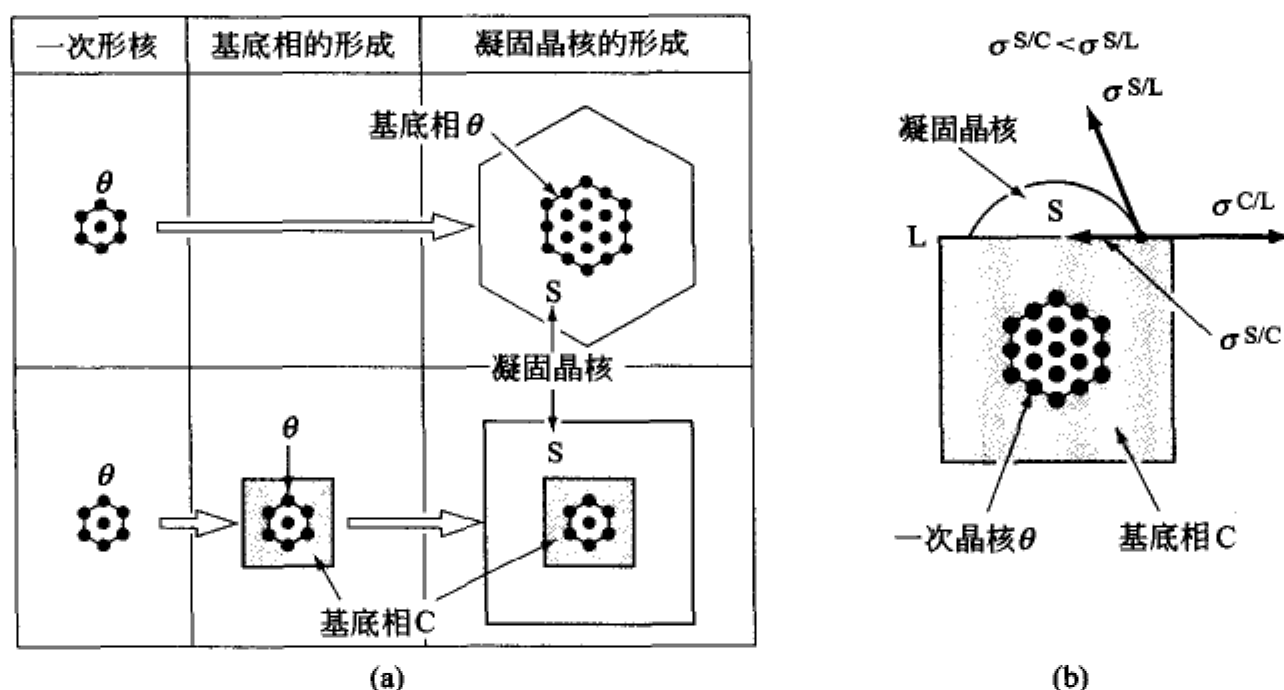


图 8.11 变质处理中的形核凝固过程

（a 上）单一过程形核；（a 下）通过系列过程的形核；

（b）凝固核（S）与基底相（C）的界面能条件

例如，对于 Al 合金来说，通过复合添加成分约为 0.15%（质量）Ti-0.0001%（质量）B 的 Ti-B 变质剂，实现了凝固组织的等轴、细晶化，这时 Al_3Ti 作为 Al 的基底相也是明确的[10]。但是 Al_3Ti 相的析出驱动力 $\Delta G^{L\to Al_3Ti}$ 却并不太大，据推测，很有可能是这样的：Ti-B 系的亚稳化合物 TiB*（NaCl 型，$a=0.424$ nm)[11] 最先自发形核，在 TiB* 的表面上 Al_3Ti 相二次形核，最后，以 Al_3Ti 相为基底相实现了 Al 的界面形核（如图 8.12 所示）❶。

❶ 关于对 Al 进行变质处理时添加 Ti-B 合金的一次核问题，也有另外一种说法认为，可能是生成了在 Al-Ti-B 系中熔点最高的 TiB_2 或（Ti，Al）B_2。但是，如图 8.12(c) 所示，TiB_2 的结构是在六方型网状 B 晶格结点的层间包围着 Ti 原子的结构，所以对 Al 的润湿性很差。而相反地，TiB* 虽然是亚稳相（稳定相是 FeB 型的 TiB 化合物），但是由于它与 TiC 或 TiN 属于同类型的金属间化合物，所以对 Al 的润湿性好，而且与 Al_3Ti 的共格性也好，据推测应该是最合适的一次晶核。

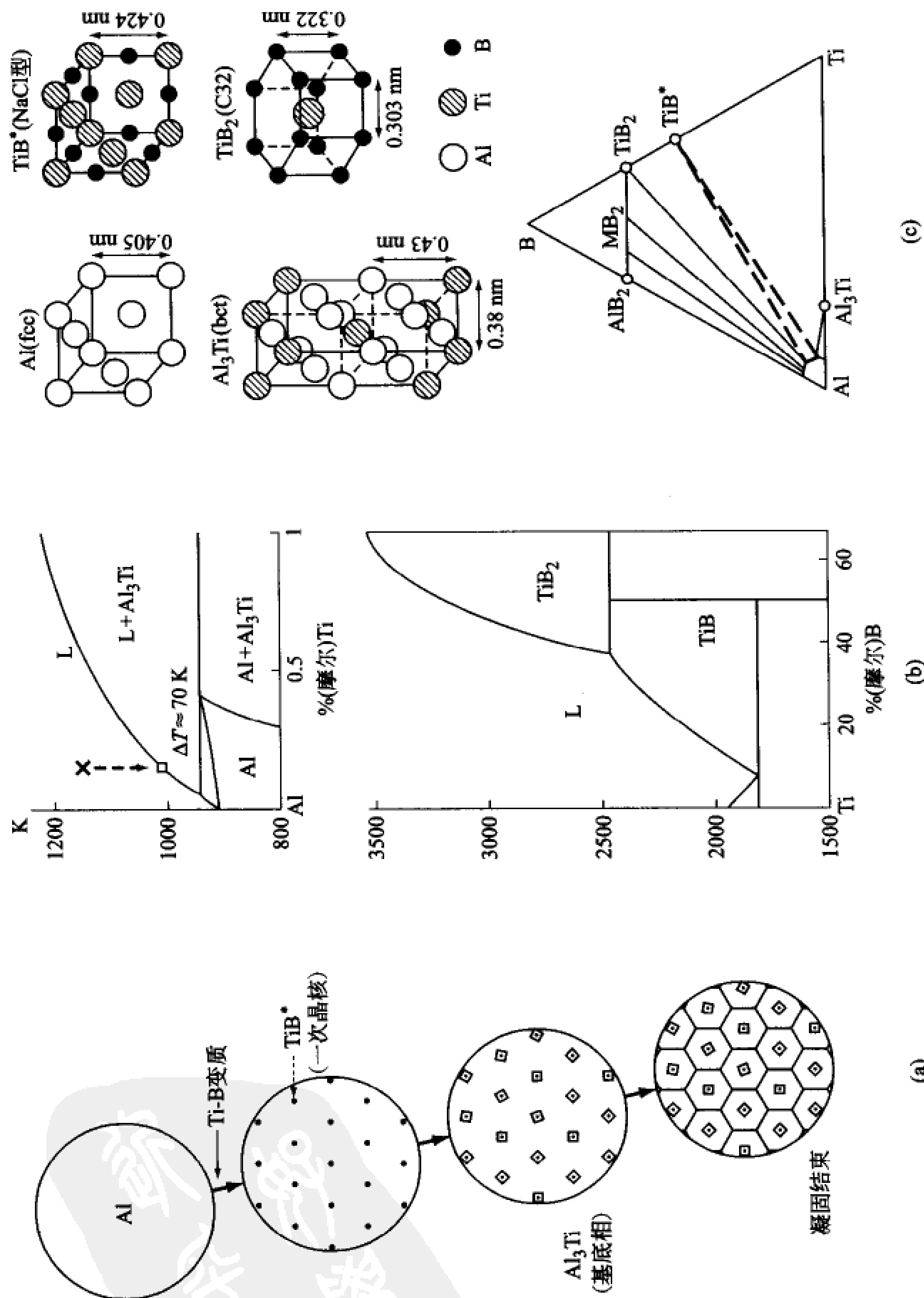


图 8.12　通过 Ti-B 变质处理的 Al 合金凝固组织细化的相关化合物相

8.4 固体中的形核

在固体中可以看到各种各样的形核现象，在图 8.13 中总结了钢铁材料中的典型形核行为。在这些类别的形核中，A_3 点相变（$\gamma Fe \rightarrow \alpha Fe$），珠光体型相变（$\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$）以及再结晶转变的驱动力（$\Delta G$）都小于 1 $kJ \cdot mol^{-1}$，所以通常这些转变是从晶界上的界面形核开始的。而另一方面，像时效处理时 ε 碳化物的析出和 Cu 粒子的析出等转变，由于驱动力 ΔG 很大，所以常常是从在晶粒内部以自发形核开始的。

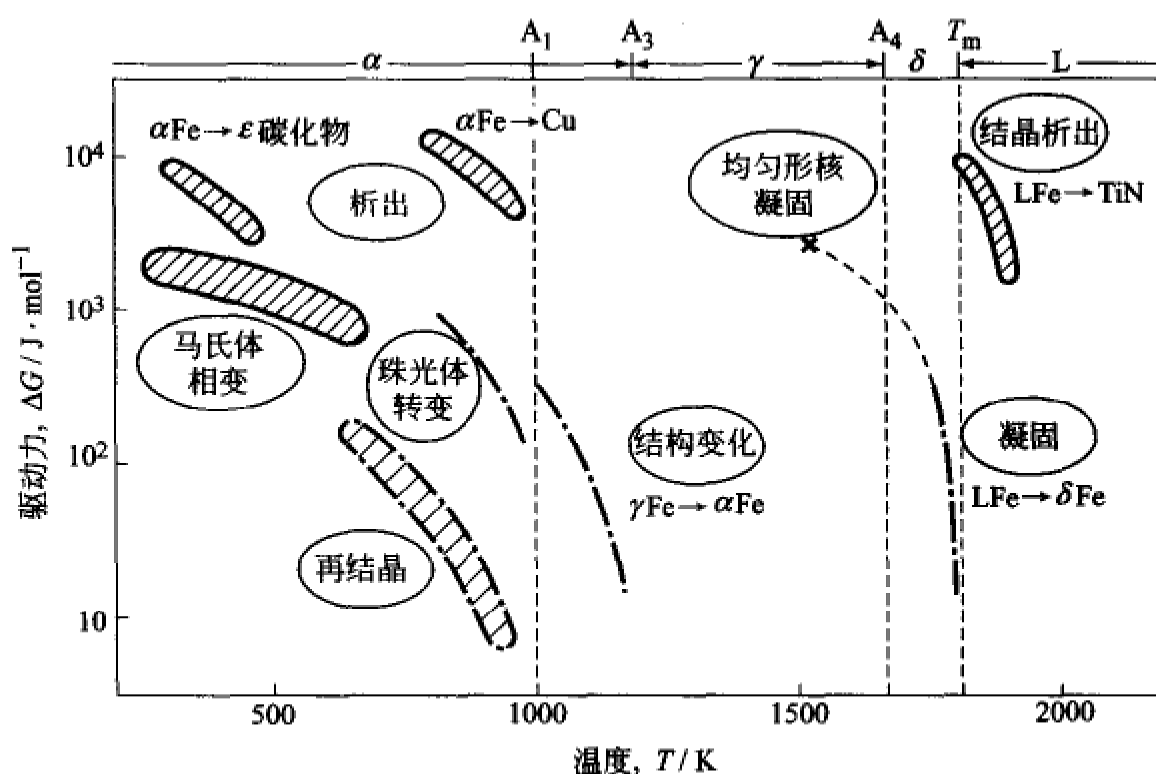


图 8.13 钢铁材料组织变化时的形核驱动力

（实线为自发形核；点划线为界面形核）

在进入正题之前，先就伴随形核而生的应变能问题来讨论一个例题。

[例题 8.11] 试推算原子半径不同的溶质原子在形成球状析出相粒子时所产生的应变能。

[解] 如果以基体和溶质的原子半径分别为 r，$r+\Delta r$，那么形成球状集合体时的体积增加率为 $\Delta v/v=[(r\pm\Delta r)^3-r^3]/r^3\approx\pm 3(\Delta r/r)$。

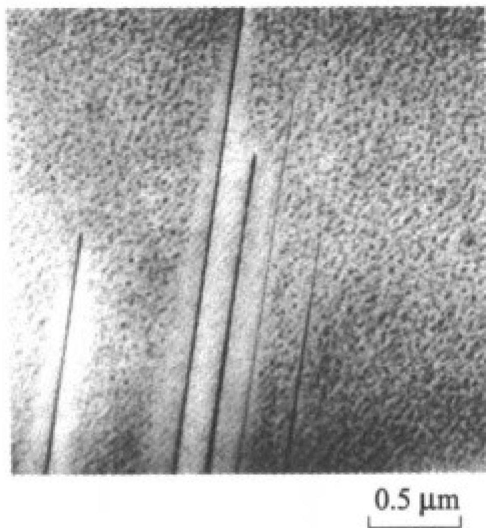
另外，如果假设体积弹性率为 $B(J\cdot m^{-3})$，则为了使 $v+\Delta v$ 的球体压缩或膨胀至 v 所必须的能量为 $\Delta u_{球}=(1/2)B(\Delta v/v)^2$。

因此，由于 1mol 球状集合体的生成所带来的能量变化为

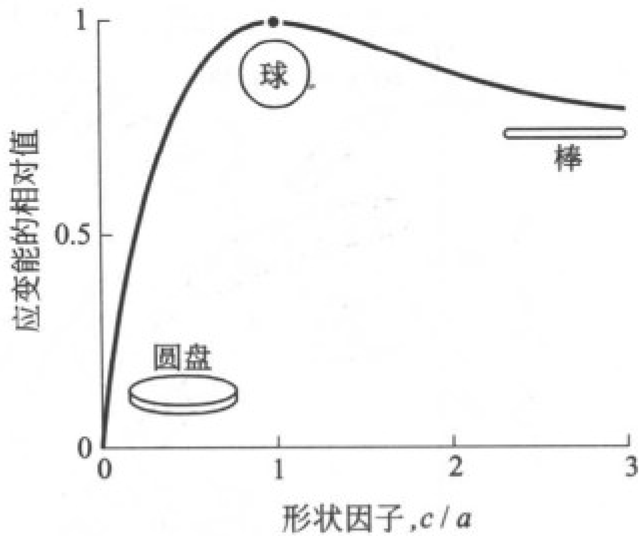
$$\Delta G_{球}=\Delta u_{球}\cdot V\approx\frac{9}{2}\cdot\left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2 BV \quad (J\cdot mol^{-1}) \tag{8.35}$$

这里，V($m^3 \cdot mol^{-1}$) 是基体的摩尔体积。

例如，对于 Al 合金来说，$B \approx 0.8 \times 10^{11}\ J \cdot m^{-3}$，$V \approx 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1}$，所以在原子半径差 $\Delta r/r = 0.1$ 的状况下，可估算出 $\Delta G_{球} \approx 36\ kJ \cdot mol^{-1}$。这是一个足可与驱动力相比拟的很大的能量，所以球状粒子的生成是很困难的。但是假如原子半径差 $\Delta r/r < 0.03$ 时，应变能是前述数值的1/10左右，这时球状粒子的生成是可能的。图 8.14(a) 所示是其中的典型实例，Al 和 Ag 的原子半径分别是 0.143 nm 和 0.144 nm，几乎是相等的，所以在时效时生成球状粒子（GP 区）[12,13]。



(a) 析出组织的一例



(b) 析出相的形状与应变能的关系

图 8.14 由析出粒子引起的应变能

(a) 将 Al-5.5%（摩尔）Ag 合金在 433 K 时效时的组织的透射电镜照片[12]，在基体中分散着球状的 GP 区，粗大的直线是板状的化合物相（$AlAg_2$，六方晶体）的截面，这个相生成的同时伴随着 GP 区的消失；(b) 析出相的形状因子（c/a）与应变能的关系的纳巴罗（Nabarro）曲线[14]

另外，生成圆盘状粒子的时候，如图 8.14(b) 所示的纳巴罗曲线[14]所示，应变能远比其他形状要小。正因如此，原子半径差 $\Delta r/r > 0.03$ 的合金（例如，Al-Cu 合金，$\Delta r/r = 0.1$）在时效处理时，生成圆盘状的 GP 区。

8.4.1 析出核与析出团簇的生成

［例题 8.12］ 试讨论将 Cu-2%（摩尔）Co 系 fcc 固溶体在 700～1050K 时效处理时的均匀形核情况，这时的基本参数的数值如下。

Co 在 Cu 中的溶解度（原子分数） $x_{Co} = 20.2\exp\left(-\dfrac{63890}{RT}\right)$ (8.36)

Co 在 Cu 中的扩散系数

$$D_{Co}^{\alpha}=1.93\times10^{-4}\exp\left(-\frac{226000}{RT}\right) \quad (\mathrm{m^2\cdot s^{-1}}) \tag{8.37}$$

Cu 侧 α 相与 Co 侧 α' 相间的界面能　　$\sigma^{\alpha'/\alpha}=0.22\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$

α 相和 α' 相的摩尔体积　　$V=7\times10^{-6}\ \mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$

［解］ 在 Cu-Co 系［如图 8.15(a) 所示］中 α 相和 α' 相均为 fcc 结构，两组元的原子半径也几乎相等（Cu 是 0.128 nm，Co 是 0.125 nm），因此，两相的共格界面的能量与随机晶界能量（Cu 为 0.5 J·m^{-2}，Co 为 0.8 J·m^{-2}）相比要小，据预测为 0.22 J·m^{-2}左右[15]，而且，伴随析出所生成的应变能也很小，所以，可以原封不动地使用 8.2 节“溶体中的自发形核”中的解析式。

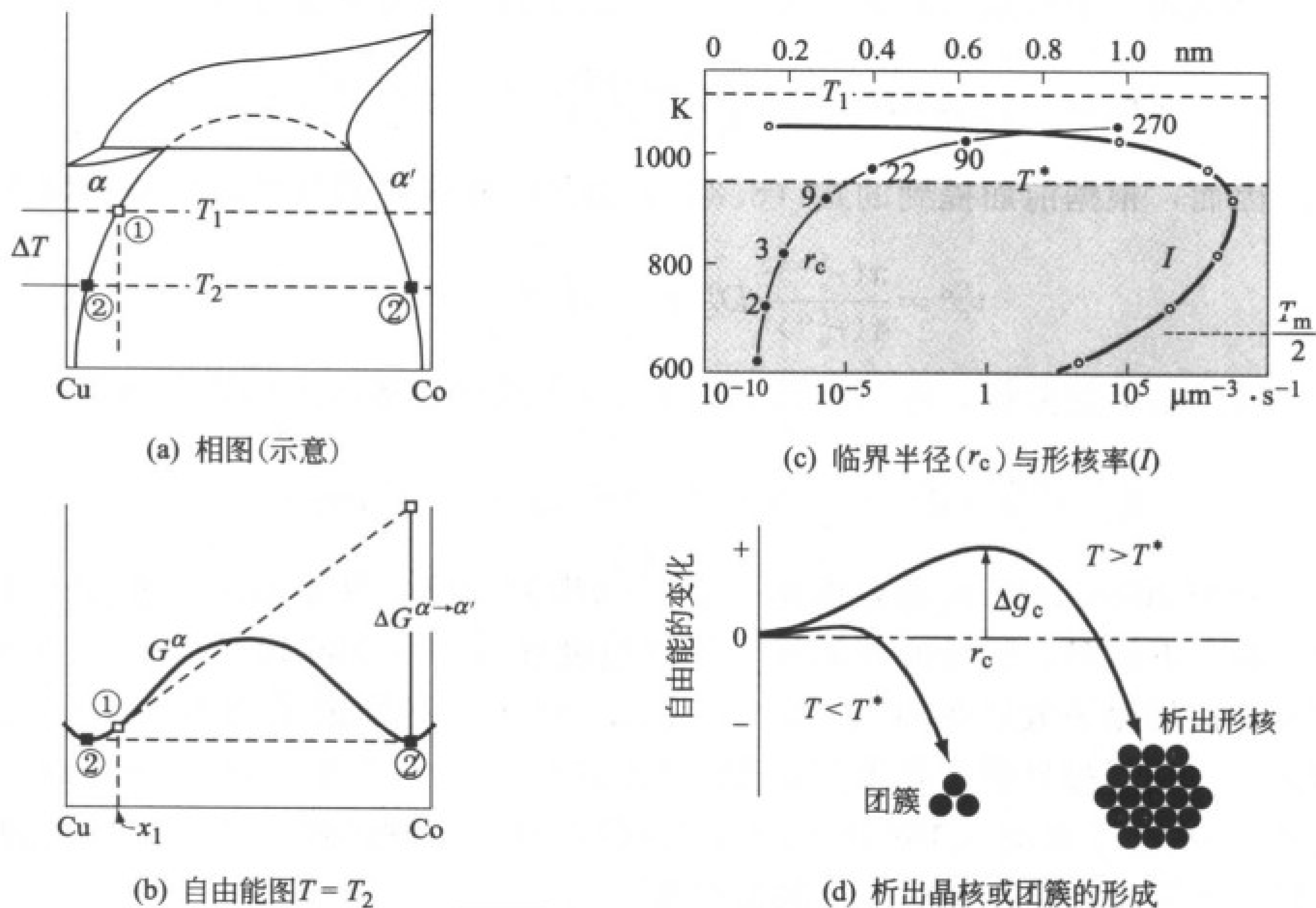


图 8.15　Cu-Co 系时效处理时的析出核或团簇的形成
［(c) 图中的数值是构成临界晶核的原子概数］

首先，根据问题中给出的式 (8.36) 可以知道，平衡固溶度为 2%时，对应温度为①点，$T_1=1110$ K。根据前已提到的式 (8.27)，可以求出把这个固溶体过冷到 $T_2=1023$ K（过冷度 $\Delta T=87$ K）时的析出驱动力如下。

$$\Delta G^{\alpha\to\alpha'}=\frac{Q_{Co}}{T_1}\Delta T=\frac{63890}{1110}\cdot87\approx5.0\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

根据式（8.29），所生成晶核的半径和生成能如下。

$$r_c^{Co}=\frac{2\sigma^{\alpha'/\alpha}V}{\Delta G^{\alpha\to\alpha'}}=\frac{2\times 0.22\times 7\times 10^{-6}}{5000}\approx 0.62\times 10^{-9}\ \mathrm{m}$$

$$\Delta g_c^{Co}=\frac{4\pi}{3}\cdot\sigma^{\alpha'/\alpha}\cdot(r_c^{Co})^2=(4\pi/3)0.22\cdot(0.62\times 10^{-9})^2\approx 3.5\times 10^{-19}\ \mathrm{J}$$

根据式（8.32），单位体积里临界晶核的平衡密度如下。

$$\frac{N_c^{Co}}{V}=\frac{N_{x_1}}{V}\exp\left(-\frac{\Delta g_c^{Co}}{k_B T_2}\right)$$
$$=\frac{6\times 10^{23}\times 0.02}{7\times 10^{-6}}\exp\left(-\frac{3.5\times 10^{-19}}{1.38\times 10^{-23}\times 1023}\right)\approx 2.9\ \mu\mathrm{m}^{-3}$$

根据题目中的式（8.37），Cu 中 Co 原子的扩散系数如下式所示。

$$D_{Co}^{\alpha}=1.93\times 10^{-4}\exp\left(\frac{-226000}{R\times 1023}\right)\approx 5.6\times 10^{-16}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$$

因而，根据前面提到的式（8.33），由晶胚到临界晶核的转移频率如下。

$$\nu_c^{Co}=\frac{\pi(r_c^{Co})^2}{4(r_a^{Co})^4}D_{Co}^{\alpha}x_{Co}\approx 1.4\times 10^4\ \mathrm{s^{-1}}$$

通过以上的分析，可以推算出析出 Co 相的临界晶核的形核率如下。

$$I_{Co}=\frac{N_c^{Co}}{V}\cdot\nu_c^{Co}=2.9\times 1.4\times 10^4\approx 4.1\times 10^4\ \mu\mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}}$$

对于 700～1050 K 的各温度进行了同样的计算，其结果表示在图 8.15（c）中。正如图中所反映的那样，时效温度在 T^*（=950K）以下时，构成临界晶核的原子数是在 10 个以下，而且，形核所必须的激活能（Δg_c）也非常小，只不过是原子扩散激活能（$226\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\approx 3.8\times 10^{-19}\mathrm{J\cdot atom^{-1}}$）的 1/10 左右［见图 8.15(d) 所示］。这样的迁移过程已经不再是形核行为，应该只把它看作是生成原子团簇的现象[16]。

8.4.2 GP 区的生成

前面的 Cu-Co 系中的形核行为是生成与基体结构（fcc 结构）相同的晶核的一个简单过程，形核率（I）与时效温度（T）之间的关系可以用一根反向“C”字型曲线来表示。

但是，对于析出相与基体结构不同的合金来说，最初生成与基体结构相同结构的晶核（GP 区），然后形成亚稳的过渡相，最后形成稳定相晶核的情况是很多的[17]。其中最典型的例子便是 Al-Cu 系合金（杜拉铝）中的析

出行为，稳定析出相（Al_2Cu，正方晶格）出现之前，先沿基体的（110）面生成 Cu 原子的 GP 区。

下面的例题是这种 Al-Cu 系形核研究的模型化实例，Cu 的固溶度和扩散系数都取了与实际接近的数值，但是，对于 GP 区和稳定相的临界晶核都假定为球形，以使解析能够简单一些。

［例题 8.13］ A-B 系的相图如图 8.16(a) 所示，试计算将该系合金（α 相，$x_B=0.02$）进行时效处理时，A_2B 相（θ 相）析出的形核率。另外，假定 A、B 原子相互排斥，存在用虚线表示的亚稳的两相分离曲线，试推算 GP 区的形核率。

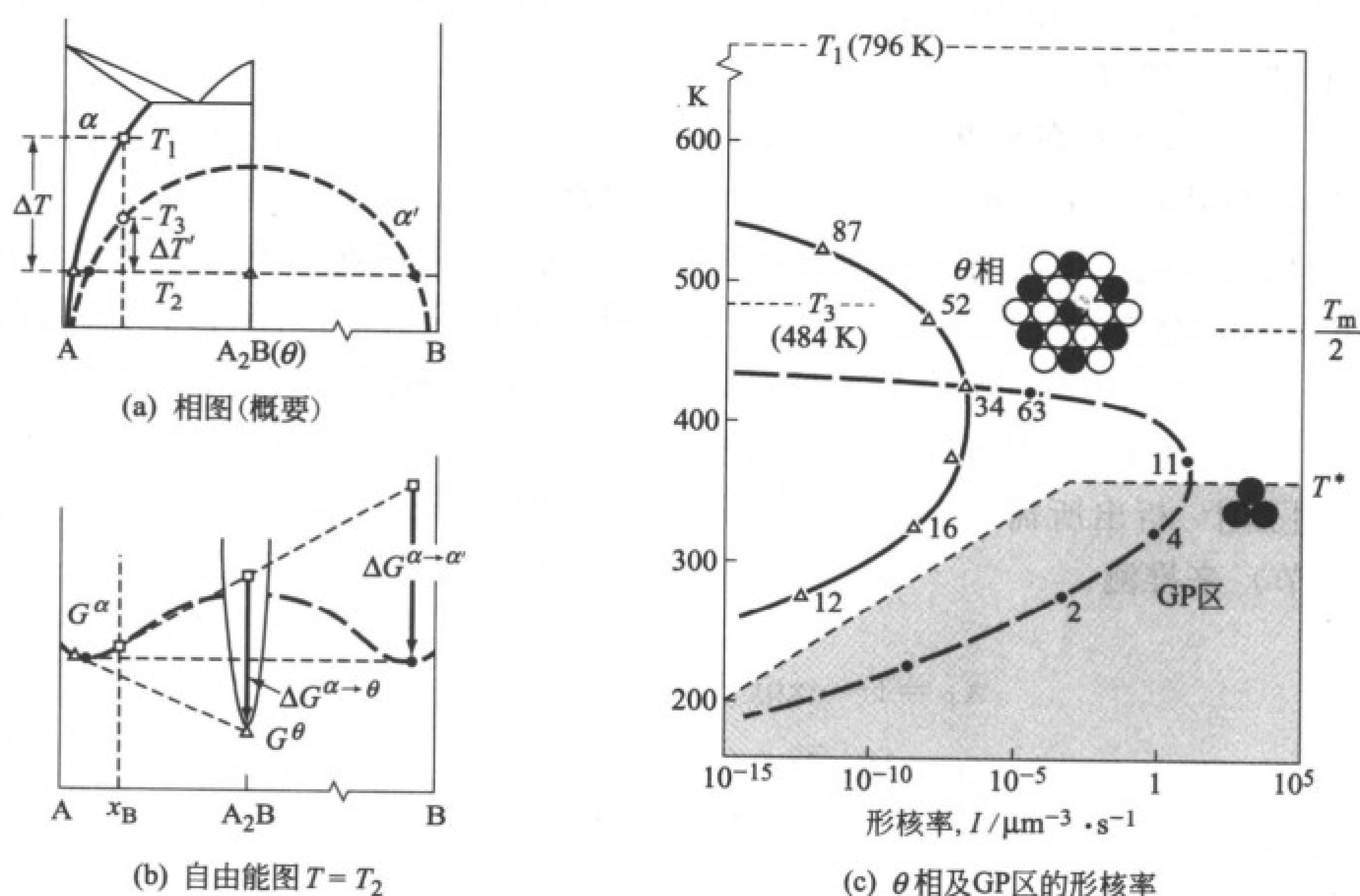


图 8.16 时效处理中平衡相（θ）及 GP 区的形核

［(c) 图中的数值是构成临界晶核的原子的概数］

这时，其基本参数为下列数值。

θ 相在 α 相中的固溶度　$x_B=18\exp(-45000/RT)$

亚稳的两相分离线浓度　$x_B'=10\exp(-25000/RT)$

α 相中 B 原子的扩散系数　$D_B^{\alpha}=1.5\times10^{-5}\exp(-12600/RT)$ $(m^2\cdot s^{-1})$

θ/α 界面和 α'/α 界面的能量　$\sigma^{\theta/\alpha}=0.18\ J\cdot m^{-2}$，$\sigma^{\alpha'/\alpha}=0.10\ J\cdot m^{-2}$

α，α' 相的摩尔体积　$V=10^{-5}\ m^3\cdot mol^{-1}$

［解］ 计算的顺序与前面的 Cu-Co 系的情况几乎是一样的，所以这里

只把计算结果表示于图 8.16(c) 中，图中的实线表示 θ 相，虚线表示 GP 区。

必须注意的一点是 θ 相的化学式为 A_2B，所以在计算驱动力时，如下式所示，应该按其数值的 1/3 计算。

$$\Delta G^{\alpha\to\theta}=\frac{n}{m+n}\cdot\frac{Q}{T_1}\Delta T=\frac{1}{3}\cdot\frac{45000}{796}\Delta T\approx 18.8\Delta T\quad (\mathrm{J\cdot mol^{-1}})$$

正因为如此，θ 相的生成必须要很大的过冷度，形核率达到最大时的过冷度为 $\Delta T_{\max}\approx 400$ K（而在 Cu-Co 系中为 $\Delta T_{\max}\approx 200$ K）。

另一方面，GP 区是一种亚稳相，比 θ 相的生成需要更大的过冷度，只能在低温区间才能形核。但是，由于界面能很小，GP 区的形核率要比 θ 相的形核率大得多。

另外，GP 区的临界晶核在 0.6 nm 以下，构成的原子数为 60 个以下，所以，与其称之为“形核”，倒不如作为“团簇”来考虑是更合适的。

如上所述，采用与“过饱和溶液中的形核”相同的解析方法，能够计算 GP 区和化合物相的形核率，但是，如果用这个计算值来推测析出所需要的时间，则如下面［例题 8.14］所示，与实际需要的时间是完全不符合的。

［例题 8.14］ 基于前一问题中所获得的形核率，试推算析出的孕育期。

［解］ 析出所需要的时间可以通过下面的约翰逊·迈尔方程（请参照 9.1 节）来推测。

$$\left.\begin{aligned}X_{\mathrm{P}}&=1-\exp(-k'_{\mathrm{P}}\cdot t^{5/2})\\ k'_{\mathrm{P}}&=\frac{16\sqrt{2}\pi}{15}\cdot\frac{(x_0-x_{\mathrm{e}})}{(x_{\mathrm{P}}-x_{\mathrm{e}})}\cdot I\cdot D^{3/2}\end{aligned}\right\}\tag{8.38}$$

这里，X_{P} 是析出进行程度；x_0、x_{e} 分别是 α 相中 B 组元浓度的初始值和平衡值；x_{P} 是析出相中的 B 组元浓度。

图 8.17(a) 中所示的细实线（θ 相）和细虚线（GP 区）是将析出进行度达到 $X_{\mathrm{P}}=0.05$ 的时间（$t_{0.05}$）作为孕育期，然后根据式 (8.38) 计算出来的结果。例如 $T=300$K，$t_{0.05}\approx 10^9$ s（≈30 年）。可是，再看实际 Al-4%（质量）Cu 合金中的 GP 区的孕育期，300K 下约为 10^4 s，与计算完全不符。

这一矛盾在考虑了“过剩空位”具有促进扩散作用这个因素之后，终于认识清楚了，现分析如下[17,18]。

析出型合金在时效处理之前，一定要进行“固溶化”处理。这个处理的主要目的是使溶质原子固溶到基体中去，但这个处理的附带作用是造成了大

量的［约为 0.01%（摩尔)］的空位。把这些空位称作过剩空位或冻结空位（参照［例题 2.9］和［例题 6.2］)。

在时效时被冻结下来的空位在晶体中运动起来，明显地促进溶质原子的扩散，其结果是形核率（I）的大幅度提高。图 8.17 中所示的粗实线和粗虚线是考虑了上述冻结空位对形核的促进作用的修正值。

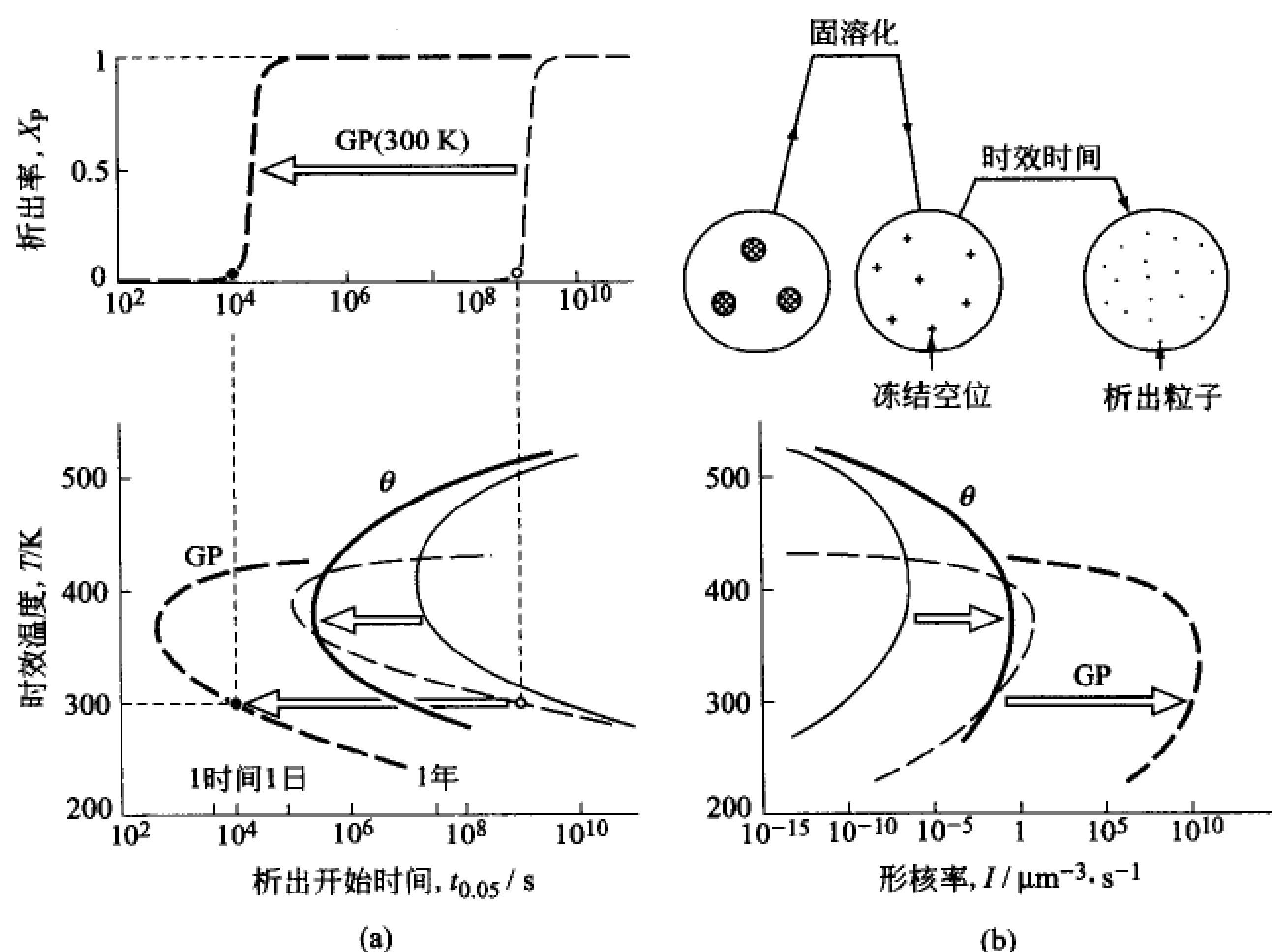


图 8.17 固溶化处理时所产生的“过剩空位”对形核的促进

另外，冻结空位将被晶体中的位错以及晶界等吸收，直至消失。消失的进度随温度的提高而加快，所以在前面讨论过的 Cu-Co 系合金那种时效温度很高的情况下，几乎看不到冻结空位的作用。

参考文献

(1) B. Vonnegut: J. Colloid Sci., **3** (1948), 563.
(2) D. Turnbull and R. E. Cech: J. Appl. Phys., **21** (1950), 804.
(3) J. H. Hollomon and D. Turnbull: *Nucleation*, Progress in Metal Physics, **4** (1953) 333.
(4) M. Volmer and A. Weber: Z. Phys. Chem., **119** (1926), 277.
(5) R. Becker and Döring: Ann. Phys., **24** (1935), 719.
(6) G. Borelius: Ann. Phys., **28** (1937), 507.
(7) J. L. Jorstad: Trans. Met. Soc. AIME., **242** (1968), 1217.

(8) P. H. Shingu and J. Takamura: Metall. Trans., **1** (1970), 2339.
(9) 藤村浩志，柘植信二，小溝裕一，西沢泰二：鉄と鋼，**87** (2001), 707.
(10) J. A. Marcantonio and L. F. Mondolfo: Metall. Trans., **2** (1971), 465.
(11) H. J. Goldschmidt: *Interstitial Alloys*, Butterworths, (1967), 273.
(12) J. B. Clark: *Metals Handbook*, 8th Ed. Vol. 8, ASM., (1973), 175.
(13) R. B. Nicholson and J. Nutting: Acta Metall., **9** (1961), 332.
(14) F. R. N. Nabarro: Proc. Roy. Soc., **175** (1940), 519.
(15) I. S. Servi and D. Turnbull: Acta Metall., **14** (1966), 161.
(16) 佐野直幸，前原泰裕：日本金属学会誌.**60** (1996), 261.
(17) 幸田成康監修，河野　修，根本　実，竹山太郎，木村　宏他：合金の析出，丸善，(1972).
(18) W. De Sorbo, H. N. Treaftis and D. Turnbull: Acta Metall., **6** (1958), 401.
(19) A. Guinier: Compt. Rend., **206** (1938), 1641; Nature, **142** (1938), 569.
(20) G. D. Preston: Proc. Roy. Soc., **A167** (1938), 534; Nature, **142** (1938), 570.
(21) V. Gerold: Z. Metallk., **54** (1963), 370.

演练习题

8.1　试证明，在保持温度不变的情况下，将水蒸气的压力从饱和压力 P_e 增加到 P_1 时所生成的水滴的临界半径可用式 (8.39) 近似表示。

$$r_c = \frac{2\sigma V}{RT\ln(P_1/P_e)} \tag{8.39}$$

提示：液相的自由能在加压时变化很小，所以可只考虑气相自由能的变化。这时，可求得生成水滴时的驱动力的变化如下式所示（见图 8.18 所示）。

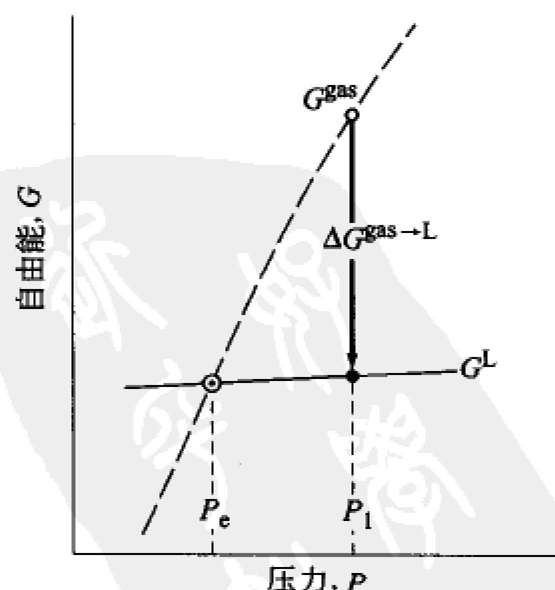


图 8.18　气相和液相的 G-P 图

$$\Delta G^{水蒸气\to水} \approx \int_{P_e}^{P_1} V\mathrm{d}P = \int_{P_e}^{P_1} \frac{RT}{P}\mathrm{d}P$$

$$= RT\ln\frac{P_1}{P_e}$$

例如，在温度 $T=273$ K 时，如果加压到 $P_1/P_e=2$，则 $\Delta G \approx 1570$ J · mol^{-1}。水的表面张力 $\sigma=0.07$ J · m^{-2}，摩尔体积 $V=1.8\times10^{-5}$ m^3 · mol^{-1}，所以，水滴的临界半径$r_c^{水} \approx 1.6$ nm。

8.2 试证明，从以 A 为主体的 A-B-C 溶液（L）中结晶出 θ 相（BC）的临界半径可用式（8.40）近似表示。

$$r_c = \frac{2\sigma V}{R[(\alpha_1 \ln 10)/2]\cdot(\Delta T/T_0)} \tag{8.40}$$

这里，T_0 是初晶析出的平衡温度；α_1 是式（8.41）中的溶解度积系数。

$$\log[\mathrm{B}\%][\mathrm{C}\%] = -\frac{\alpha_1}{T} + \alpha_2 \tag{8.41}$$

提示：首先，将用 mass%（质量）表示的式（8.41）变换成用摩尔分数（x_B，x_C）和自然对数（ln）表示的公式（8.41′），然后，把 A-B-C 三元系的溶解度曲面转换成为 A-BC 伪二元系的溶解度曲线。为了这一转换，导入一个 z 变量，以使得在 $x_B=x_C=1/2$ 时得到 $z=1$。这时应该有 $z=2(x_B\cdot x_C)^{1/2}$，式（8.41′）可以变换如下（见图 8.19 所示）。

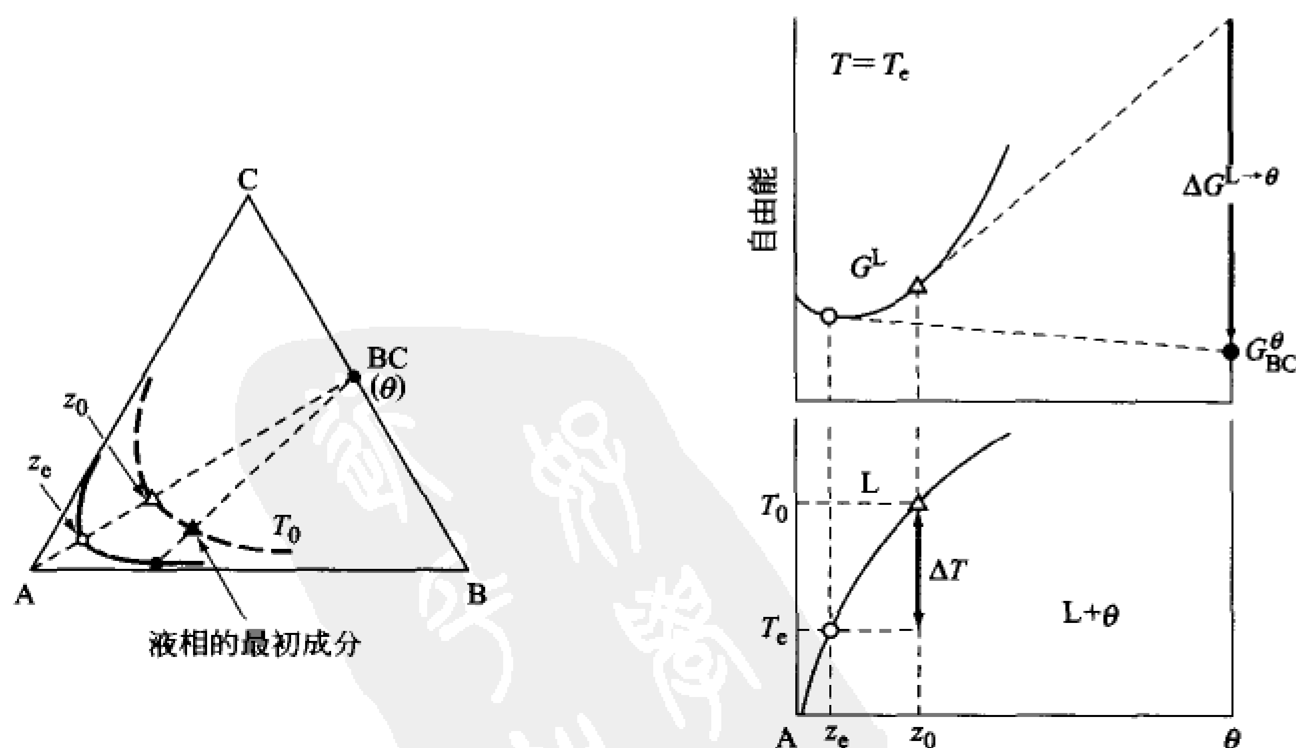


图 8.19 从 A-B-C 系溶液（L）结晶出 θ 相（BC）时的驱动力

$$\ln(x_B \cdot x_C) = -\alpha_1 \cdot \frac{\ln 10}{T} + \alpha_2' \qquad (8.41')$$

$$\ln z = -\alpha_1 \cdot \frac{\ln 10}{2T} + \alpha_2'' \qquad (8.41'')$$

根据［例题 8.7］的式（8.25），θ 相（BC）析出所需要的驱动力为

$$\Delta G^{L \to \theta} = RT \cdot \ln\left(\frac{z_0}{z_e}\right) = R\frac{\alpha_1 \ln 10}{2}\frac{\Delta T}{T_0}$$

例如，Fe-0.1%Ti-0.006%N 的钢水凝固时，所生成的 TiN 的临界晶核可计算如下。用溶解度积公式 log[Ti%][N%] = −19800/T+7.78，可得 $T_0 = 1800$ K，所以过冷度 $\Delta T = 40$ K 时，驱动力为 $\Delta G^{L \to TiN} \approx 4200$ J·mol^{-1}。

TiN 和液态 Fe（LFe）的界面能 $\sigma^{TiN/LFe} \approx 0.3$ J·m^{-2}，钢水的摩尔体积 $V \approx 8 \times 10^{-6}$ m^{3}mol^{-1}，最后可得临界半径 $r_c^{TiN} \approx 1.1$ nm。

8.3 对于同素异晶转变（$\alpha \rightleftharpoons \beta$）来说，在晶粒间界上形核时的过冷度要远比晶内形核时小（如图 8.20 所示）。试考察其原因。

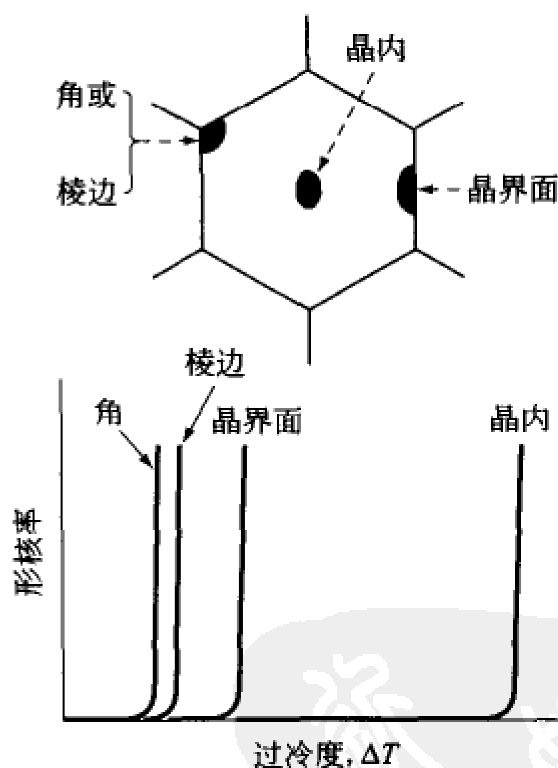


图 8.20 晶内形核与晶界形核

8.4 将 A-B 系过饱和固溶体（α）在图 8.21 中所示的温度②时效处理生成 GP 区之后，再重新加热到温度③，会恢复成时效之前的过饱和固溶体的状态，把这种现象叫做“复原”（reversion）。试考察，尽管这时温度③是

处于稳定态的 $\alpha+\theta$ 两相区，但是，却复原为时效前的 α 单相组织的原因是什么。

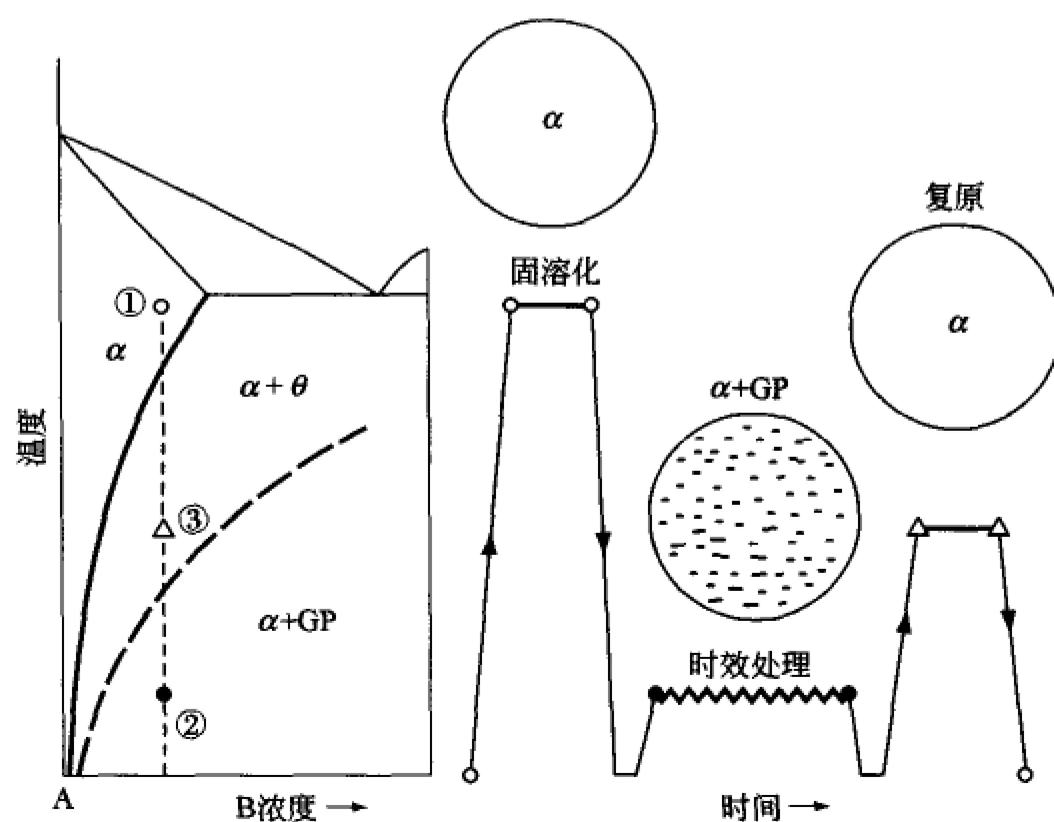


图 8.21 时效后加热时的复原现象

备忘之页（8）

GP 区的真身

1938 年，巴黎大学的纪尼叶（A. Guinier）和英国物理研究所的普来斯顿（G. . D. Preston）在研究时效处理过的 Al-Cu 合金单晶体的劳埃衍射像时，发现了如图 8（a 上）所示的特异的线条（streak），提出了该合金的时效硬化是起因于沿（100）面生成 Cu 原子的面状集合体的观点[17][19,20]。

与近年的高分辨电镜照片［见图 8（a 下）所示］对比之后发现，他们当时认识的正确程度令人惊叹。为纪念发现者而命名为 GP 区的这种团簇的“真身”，不仅在形态上，而且在对各个原子的配置上都进行了明确的解析[21]，曾经被当作“神祇启示”敬而远之的形核理论，终于带上了现实的色彩。

但是，从材料组织控制的角度来看，形核过程的定量探讨还是很不够的。比如说，进一步发展本书第 7 章阐述过的“有序化引起的两相分离”的思想，对于完善 GP 区形成热力学的分析就是必不可少的。

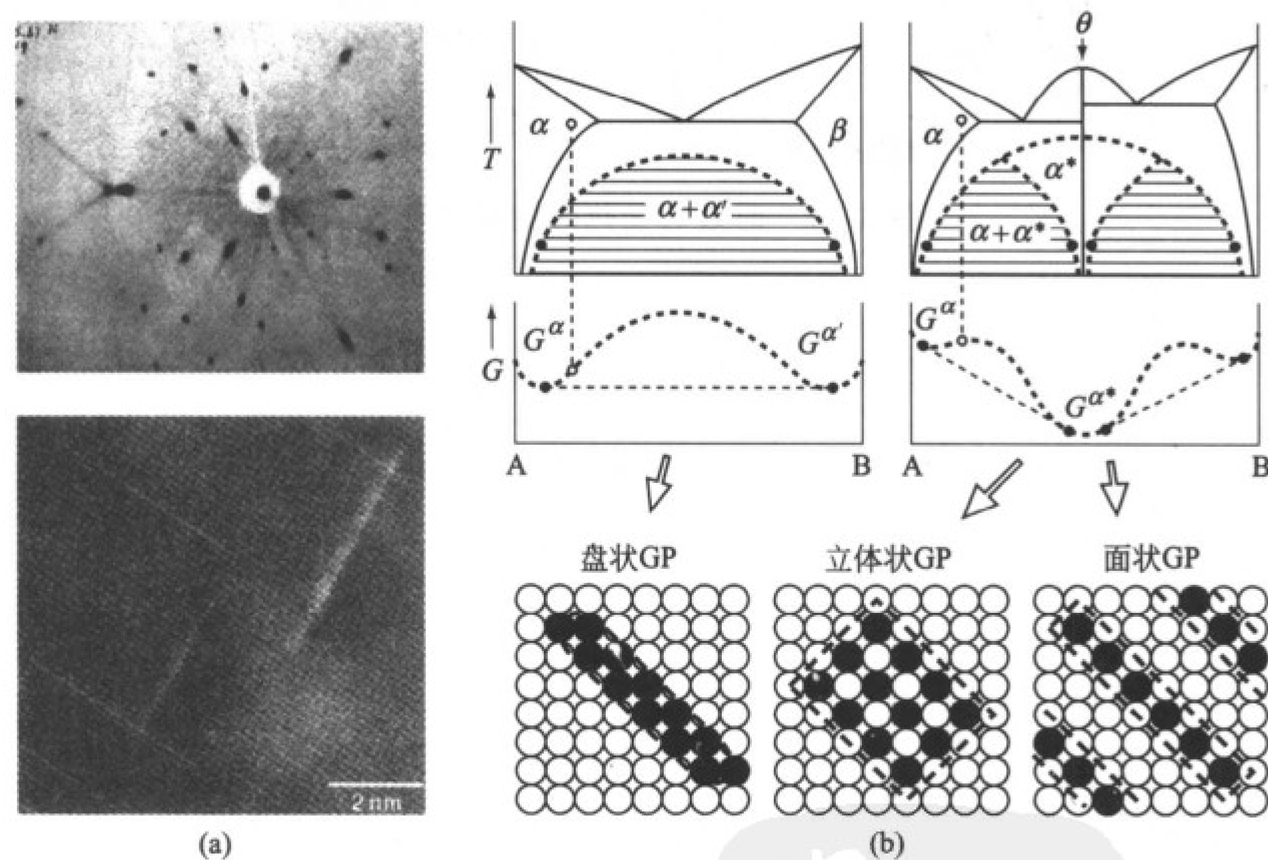


图 8（a 上）Preston[20] 的 Al-4%Cu 合金的劳埃衍射像❶；（a 下）Al-Cu 合金的 GP 区的高分辨电镜照片❷；（b 上）析出型合金的相图和自由能图；（b 下）GP 区的 Gerold 模型[21]（Al-Cu 合金中生成面状 GP 区）

❶ H. Y. Hunsicker and H. C. Stumpf: *History of Precipitation Hardening*, *The Sorby Centennial Simposium on the History of Metallurgy*, Ed. C. S. Smith, AIME, (1965), 293.

❷ 今野豊彦，平賀贒二，川崎正博：まてりあ，**42** (2003), 861.

9　组织转变的热力学

材料的微观组织学在 20 世纪里获得了巨大的发展。尤其是近年来，由于电脑的应用，已使可以乱真的精致的组织模拟成为可能。但是，仅仅从外观模拟组织有可能产生一种危险，即可能使人们感到这不过是一种无用的虚像。人们真正期待的是建筑在用正确理论解析基础之上的组织转变设计及其在实践中的应用。

9.1　组织变化概观

9.1.1　组织变化的种类[1]

组织变化存在各种各样的形式，人们尝试了将它们归纳成各种体系。表 9.1 就是沿袭克里斯提安（J. W. Christian）的一种分类，下面的各个项目名称也就是关键词。

（1）形核类型还是非形核类型

通常的相变或者析出，是以生成相（β）在母相（α）中的“形核”作为发端而进行的。另外，对于再结晶来说，则是在加工组织内部的应变易于消解的区域产生“晶核”，然后通过吞并周围的加工组织而不断长大。这种类型的组织变化存在“孕育期”，进行度与时间的关系呈现为一个 S 字型的曲线［如图 9.1(a) 所示］。

另一方面，有序-无序转变中排列秩序正确的有序固溶体（α）中的 A、

表 9.1　组织变化的分类

生长过程 初期过程	热激活型		无扩散型
	界面控制	扩散控制	
非形核类型	晶粒长大	奥斯特瓦尔德熟化 有序-无序转变 失稳分解 加工组织的回复	液相的非晶化
形核类型	纯物质的凝固-相变 加工组织的再结晶 晶粒异常长大	初晶和析出 共晶-共析相变	马氏体相变
	(界面+扩散)复合控制 珠光体相变,不连续析出		

B 原子在升温过程中排列逐渐地混乱起来，最后成为无序固溶体（α''）。还有，在细小的晶粒组织被加热时所见到的晶粒长大现象，也是组织全体在逐渐地发生粗化。这种组织变化都与“形核”和“孕育期”没有任何关系，进行率与时间的关系则表现为渐进型曲线［如图 9.1(b) 所示］。

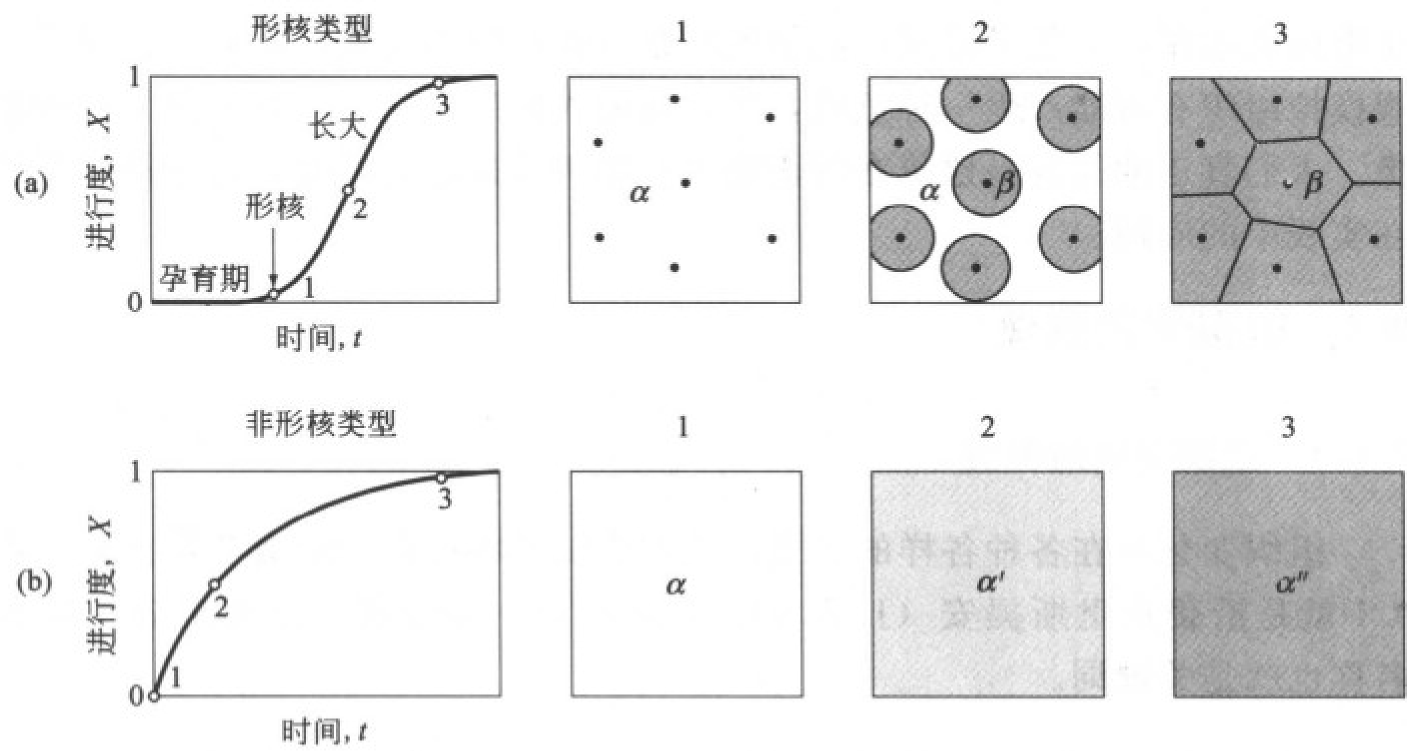


图 9.1　形核类型（S 字型）与非形核类型（渐进型）的组织转变

(2) 扩散控制还是界面控制

从 A-B 系的 α 固溶体中析出以 B 原子为主体的 β 相的现象，是受 α 固溶体中 B 原子扩散速度控制的。而另一方面，同素异晶转变（Ⅰ→Ⅱ）是受穿过Ⅰ/Ⅱ界面的原子迁移频率控制的，也就是说是受界面移动速度控制的。前者被称为“扩散控制”的，而后者被称为“界面控制”的组织变化。

再有，共晶凝固是“扩散控制的”，但是，珠光体转变（$\gamma Fe \rightarrow \alpha Fe + Fe_3C$）却因为 C 原子的扩散和 Fe 原子的迁移所需要的能量是近乎同等量级的，因而可以认为是同时受界面控制和扩散控制的复合型组织转变。

(3) 热激活型还是无扩散型

通常的组织变化，是一个个的原子受到热激活而切断与母相侧的键合，转移到生成相一侧晶格结点中来的“单元过程”连续不断进行的结果［如图

9.2(a) 所示]。这种模式与晶体中的扩散过程类似，所以也可被称作扩散型(diffusional) 的，但为了避免与上述的“扩散控制”相混淆，这里把它叫做“热激活型”。

另一方面，钢铁材料和陶瓷材料从高温快冷下来时，有时会发生由于原子的集团式变位而引起的结构变化。把这种结构变化称作“无扩散型（diffusionless)”的，或者为纪念活跃在 19～20 世纪的冶金工程师 A. Martens (1850～1914 年)，而称之为“马氏体型”相变。

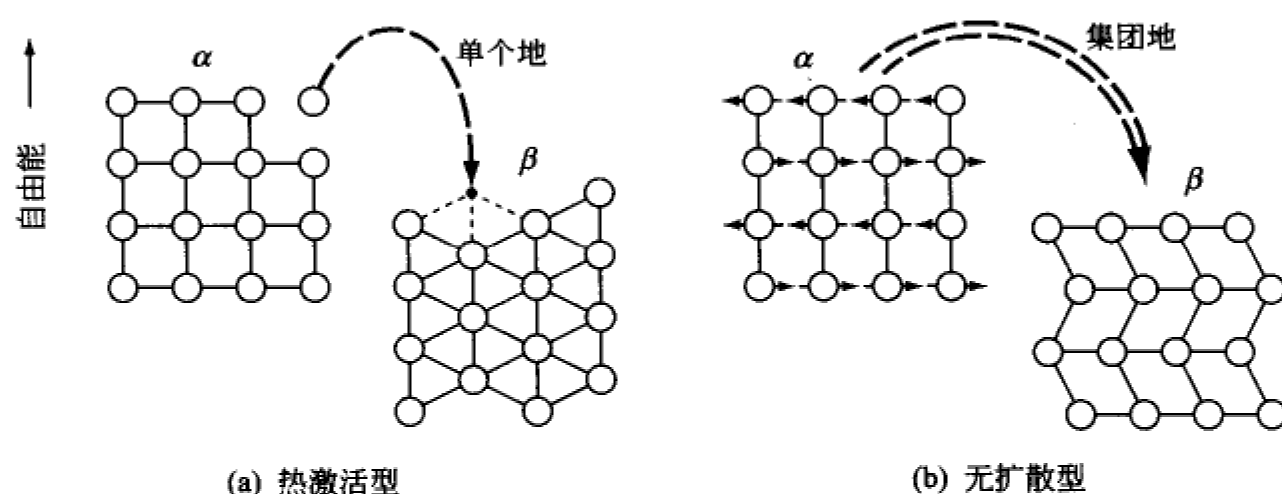


图 9.2 热激活型和无扩散型相变

再有，将 Fe-B、Au-Si 等合金，或硅酸盐等液相快淬下来时发生的“非晶化”虽然也是“无扩散型”的，但却与马氏体相变不同，是一种没有形核阶段的独特相变。

9.1.2 组织变化的进行度

热激活型组织变化的进行度（或称转变量，X）一般以下面形式来描述。

形核类型 $$X=1-\exp(-kt^{n}) \quad (9.1)$$

非形核类型 $$X=1-(1+k't)^{-1/m} \quad (9.2)$$

式 (9.1) 就是人们熟知的约翰逊-迈尔（JMAK）方程，后面还要讨论，所以这里只就式 (9.2) 来研究一个例题。

[例题 9.1] 基于下面的晶粒长大定则 [式 (9.3)]，试求出晶粒长大进行度公式 (9.4)。

晶粒长大定则 $$\overline{R}^2-\overline{R}_0^2=k_{gb}\cdot t \quad \text{[前已列出之式 (5.73)]} \quad (9.3)$$

晶粒长大进行度 $$X=1-\left(1+\frac{k_{gb}}{\overline{R}_0}\cdot t\right)^{-1/2} \qquad (9.4)$$

这里，$\overline{R}$ 是晶粒的平均半径；$\overline{R}_0$ 是晶粒平均半径的初始值。

［解］ 晶粒平均半径为 $\overline{R}$ 的多晶体与单晶体相比，具有一个过剩自由能部分，其数值可用下面的公式（9.5）表示（参见 5.2 节的吉布斯·汤姆孙效应）。

$$\Delta G^{gb}=\frac{2\sigma V}{\overline{R}} \quad (\mathrm{J\cdot mol^{-1}}) \qquad (9.5)$$

这里，σ 是晶界能，V 是摩尔体积。

可以认为，这个能量是呈逐渐衰减的趋势，所以晶粒长大的进行度可以用式（9.6）近似表示。

$$X=\frac{\Delta G_0^{gb}-\Delta G^{gb}}{\Delta G_0^{gb}}=1-\frac{\Delta G^{gb}}{\Delta G_0^{gb}}=1-\frac{\overline{R}_0}{\overline{R}} \qquad (9.6)$$

将式（9.3）的 $\overline{R}$ 代入式（9.6）并进行整理，可以得到题目中给出的式（9.4）。图 9.3 所示是对纯铁的晶粒长大进行度计算的结果。

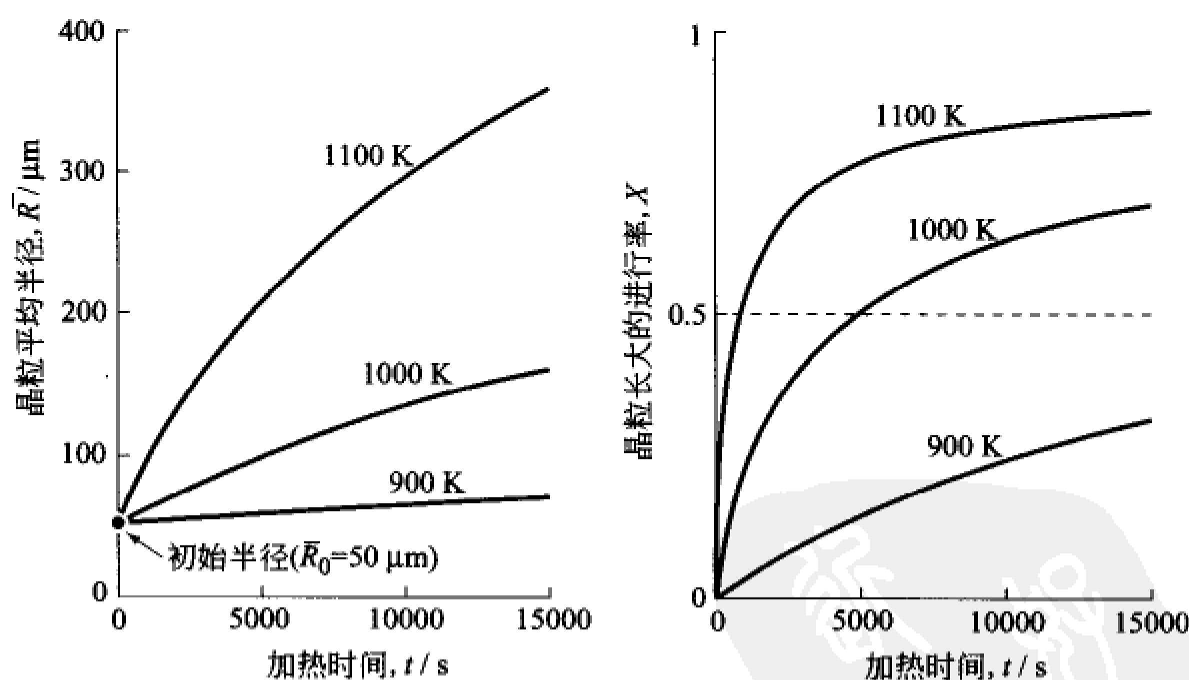


图 9.3 纯铁晶粒长大的进行度

（晶界扩散系数等参数与［例题 5.16］中的相同）

根据同样的思路，由加工组织的回复公式、分散粒子的奥斯特瓦尔德熟化公式等求得的进行度也已经总结并表示在表 9.2 中。

表 9.2 非形核类型组织变化的表达式和进行度

组织变化	速度表达式(基本参量)	进 行 度
回复	$\frac{1}{\rho}-\frac{1}{\rho_0}=k_d \cdot t$($\rho$:位错密度)	$X=1-(1+k_d\rho_0 \cdot t)^{-1}$
晶粒长大	$\bar{R}^2-\bar{R}_0^2=k_{gb} \cdot t$($\bar{R}$:晶粒半径)	$X=1-[1+(k_{gb}/\bar{R}_0^2) \cdot t]^{-1/2}$
奥斯特瓦尔德熟化①	$(\bar{r})^3-(\bar{r}_0)^3=k_{ost} \cdot t$($\bar{r}$:粒子半径)	$X=1-[1+(k_{ost}/(\bar{r}_0)^3) \cdot t]^{-1/3}$

① 晶界上的粒子的长大用 4 次方定则 $[(\bar{r})^4-(\bar{r}_0)^4=k'_{ost} \cdot t]$，位错线上的粒子用 5 次方定则 $[(\bar{r})^5-(\bar{r}_0)^5=k''_{ost} \cdot t]$ 描述。

9.2 约翰逊-迈尔（JMAK）方程



9.2.1 生成相的扩展体积

1939 年约翰逊和迈尔以及阿夫拉米（W. A. Johnson，R. F. Mehl，M. Avrami）等提出，“形核类型”相变的进行度（X）和经过时间（t）之间的关系可根据式（9.1）描述[2,3]。

$$X=1-\exp(-kt^n) \quad [\text{前已列出之式（9.1）}]$$

但是，若干年后才知道考尔莫高罗夫（A. N. Kolmogorov，1937 年）[4] 也曾经发表过与式（9.1）同样内容的公式，现在称其为 JMAK 公式。

为了理解式（9.1）的内容，首先通过下面的例题讨论一下扩展体积的概念。

[例题 9.2] 在相变进行中，生成相之间将相互碰撞在一起。如果无视这种“碰撞（impingement）”，认为生成相可以自由生长时的假想体积被称作“扩展体积”，其总量记作 V_{ex}，试证明相变进行度（X）可用下式（9.7）近似表示。

$$X=1-\exp\left(-\frac{V_{ex}}{V_0}\right) \tag{9.7}$$

这里，V_0 是材料整体的体积；认为生成相的晶核是随机分布的。

[解] 假定直到时刻 t 为止，生成了 z 个生成相，拥有的扩展体积为 v_i（$i=1 \sim z$）。无论这些生成相是在同一时刻一齐生成的，还是按照 1，2，3，……，z 的顺序逐次生成的，未转变领域的分数（$1-X$）都可以被认为是任意选定一个位置，而这个位置不属于任何生成相的概率，所以可用式

(9.8) 表示。

$$1-X=\left(\frac{V_0-v_1}{V_0}\right)\cdot\left(\frac{V_0-v_2}{V_0}\right)\cdots\left(\frac{V_0-v_z}{V_0}\right)$$
$$=\left(1-\frac{v_1}{V_0}\right)\cdot\left(1-\frac{v_2}{V_0}\right)\cdots\left(1-\frac{v_z}{V_0}\right) \tag{9.8}$$

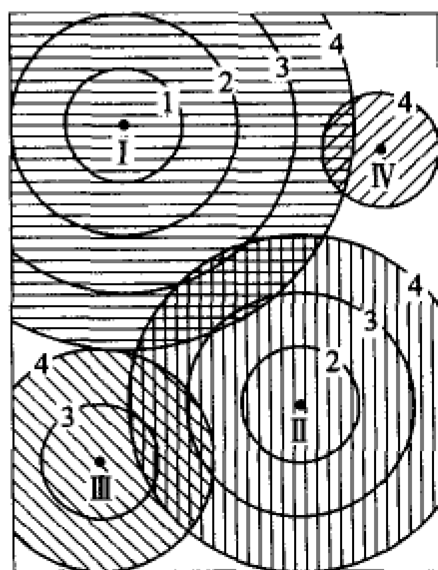
乘积的对数等于各项对数之和，所以，式 (9.8) 可以改写成是下面的形式。

$$\ln(1-X)=\ln\left[1-\frac{v_1}{V_0}\right]+\ln\left[1-\frac{v_2}{V_0}\right]+\cdots+\ln\left[1-\frac{v_z}{V_0}\right] \tag{9.9}$$

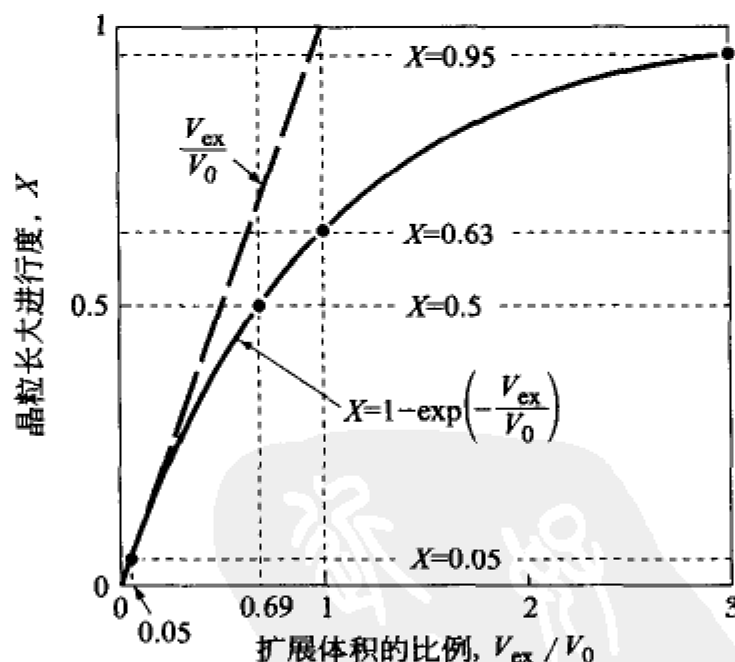
一个个的生成相与材料全体相比，是非常小的，因此，利用近似式 $\ln(1+x)\approx x(x\ll 1)$ 整理式 (9.9)，如下面所示，可以得到式 (9.7)。

$$\ln(1-X)\approx-\frac{(v_1+v_2+\cdots+v_z)}{V_0} \quad \Rightarrow \quad X\approx 1-\exp\left(-\frac{V_{ex}}{V_0}\right)$$

图 9.4(a) 所示是 4 个生成相按 Ⅰ→Ⅳ 的顺序逐个生成，以恒速生长时碰撞接触时的情形；图 9.4(b) 是式 (9.7) 的图形解说。由图可以看出，当相变进行到接近终点 ($X=0.95$) 时，扩展体积的总量 V_{ex} 几乎达到材料体积总量 V_0 的 3 倍。



(a) 生成相的相互接触



(b) 扩展体积和进行度的关系

图 9.4 无视“相互碰撞”时的扩展体积 (V_{ex})
(在相变终了时约为材料总体积的 3 倍)

应用上述的扩展体积的概念，可以很容易地像下面所述这样推导出

JMAK 方程。

［例题 9.3］ 试求出下面两个相变的 JMAK 方程。

① 单位体积中 n_0 个晶核在 $t=0$ 时同时生成的情况（同时形核）；

② 以一定形核率 $I(\mathrm{m^{-3}\cdot s^{-1}})$ 一个个地形核的情况（恒定形核率形核）。

这时，假定生成相呈球状并以一定的线速度 $\dot{r}$ $(\mathrm{m\cdot s^{-1}})$ 生长。

［解①］ 体积为 V_0 的材料中生成 V_0n_0 个晶核，到时刻 t 时成长到半径达 $r=\dot{r}t$ 的球形，所以时刻 t 时扩展体积的总量为 $V_{ex}=V_0n_0(4\pi/3)(\dot{r}t)^3$，因而 JMAK 方程如下。

$$X=1-\exp\left[-\frac{4\pi}{3}\cdot n_0\dot{r}^3\cdot t^3\right] \tag{9.10}$$

［解②］ 从时刻 τ 到 $\tau+d\tau$ 之间生成晶核的数量为 $V_0Id\tau$，这个晶核在时刻 t 的扩展体积为 $(4\pi/3)[\dot{r}(t-\tau)]^3$，因此，在时刻 t 的扩展体积总量如下。

$$V_{ex}=\frac{4\pi}{3}V_0I\dot{r}^3\int_0^t(t-\tau)^3d\tau=\frac{\pi}{3}V_0I\dot{r}^3t^4 \tag{9.11}$$

由式（9.11）和式（9.7）可求得 JMAK 方程如下。

$$X=1-\exp\left(-\frac{\pi}{3}I\dot{r}^3\cdot t^4\right) \tag{9.12}$$

约翰逊-迈尔最初提出来的方程，就是这种指数 $n=4$ 的公式。

如图 9.5 所示，JMAK 方程是一个 S 字形状的曲线，指数 n 越大，相变所需的时间间隔越窄，曲线形状像一个纵向拉长的 S 字。

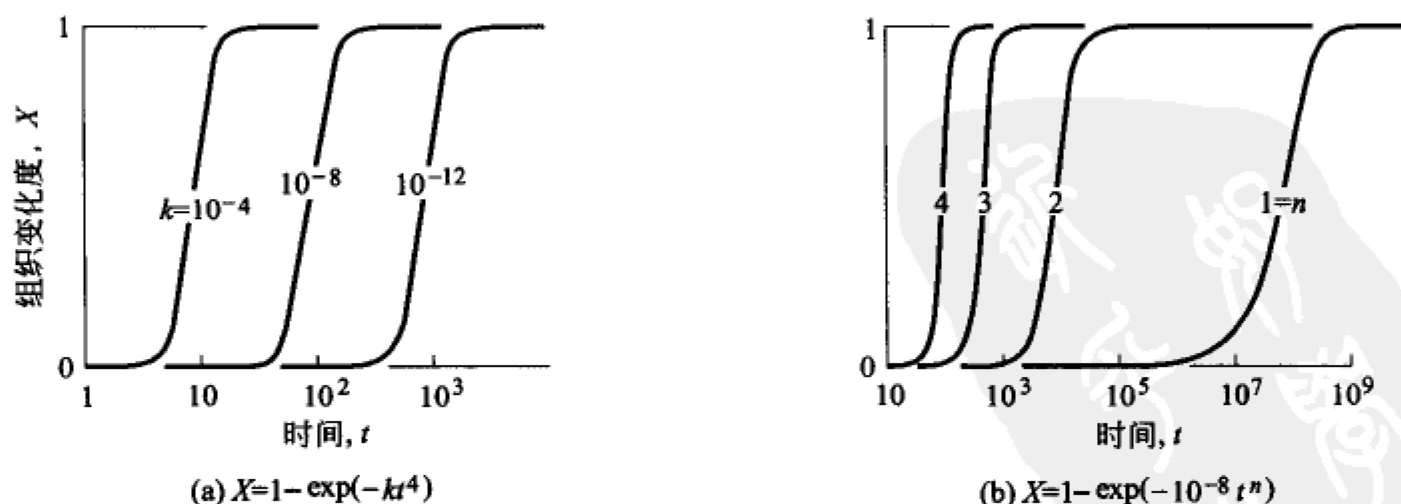


图 9.5 JMAK 曲线因系数 k 和指数 n 的不同而变化

9.2.2 析出转变的JMAK方程

像6.2节中所分析的那样，球状析出粒子在扩散控制长大时的半径 r 可以使用下面的关系式（9.13）描述。

$$r=\left[\frac{2D(x_0-x_e)}{(x_\theta-x_e)}\right]^{1/2}\cdot t^{1/2}\quad［第6章的式(6.27)］\tag{9.13}$$

这里 D 是溶质原子的扩散系数；x_0 是过饱和溶体的溶质浓度；x_e 是时效温度下的平衡固溶度；x_θ 是析出相中的溶质浓度。

根据式（9.13），析出相粒子应该不受限制地连续长大，但是，析出粒子通过吸取溶质才能长大，所以在每个粒子周围会形成一个个浓度下降的“领地”（territory），当这些领地相互接触的时候，粒子的生长就应该趋于平缓了（如图9.6所示）。

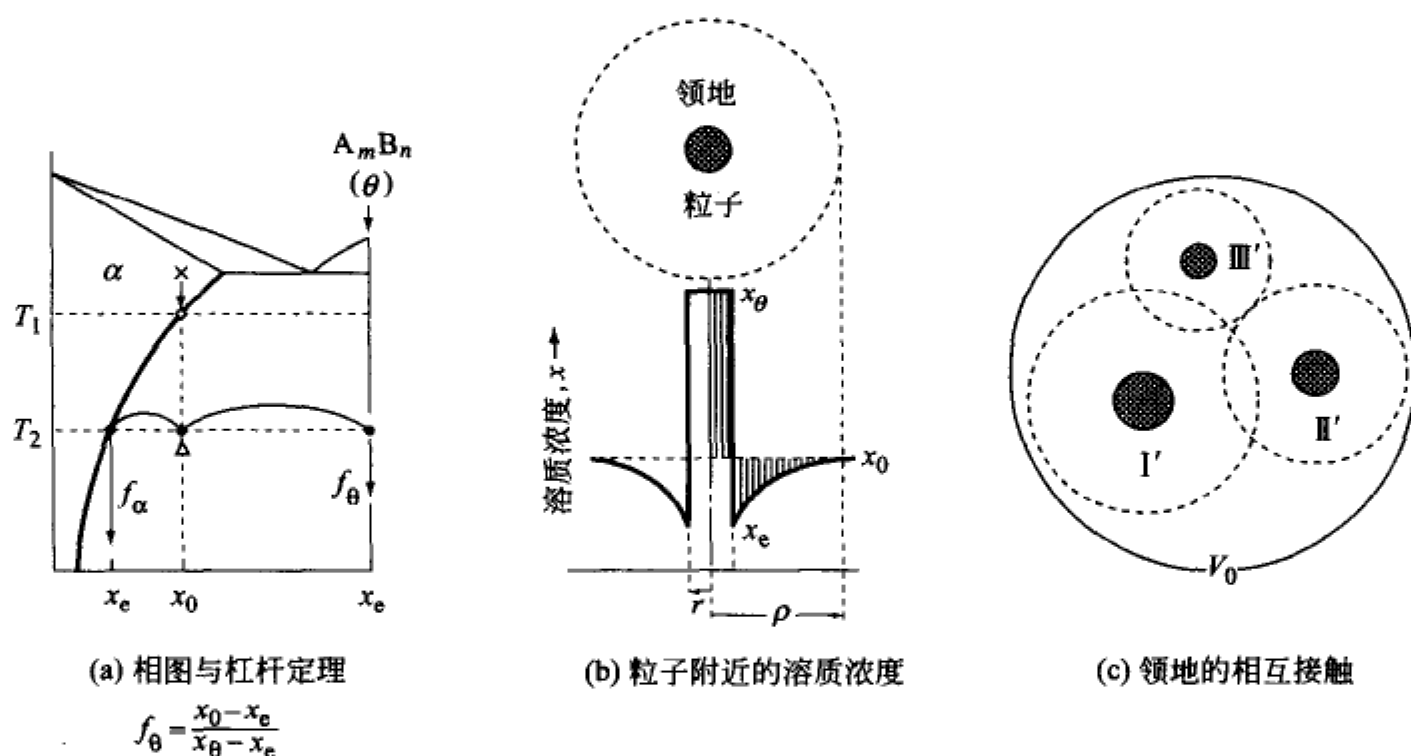


图9.6 析出粒子领地的扩展体积

这样看，上面的式（9.13）便是无视这些领地会相互碰撞情况下的扩展半径（r_{ex}）长大式。把这个分析记在心中，来讨论下一个例题。

［**例题9.4**］ 试求出球状粒子在下面两种情况下的JMAK方程。①同时形核的情况；②恒定形核率形核的情况。

［**解①**］ 如果把材料整体的体积作为 V_0，单位体积中 n_0 个粒子时同时析出时的扩展体积的总量，利用式（9.13）可以表示成式（9.14）。

$$(V_P)_{ex}=\frac{4\pi}{3}V_0 n_0 r_{ex}^3=V_0 n_0\ \frac{4\pi}{3}\left[\frac{2D(x_0-x_e)}{(x_\theta-x_e)}\right]^{3/2}\cdot t^{3/2} \tag{9.14}$$

根据图 9.6(a) 中所示的杠杆定理，可计算析出结束时析出相的总体积如下。

$$(V_P)_0=V_0\cdot f_\theta=V_0\ \frac{x_0-x_e}{x_\theta-x_e} \tag{9.15}$$

这样，JMAK 方程可按式（9.16）求得，进行度指数 $n=3/2$。

$$\left.\begin{aligned} X_P&=1-\exp\left[-\frac{(V_P)_{ex}}{(V_P)_0}\right]=1-\exp(-k_p\cdot t^{3/2}) \\ k_P&=\frac{8\sqrt{2}\pi}{3}\cdot n_0 D^{3/2} f_\theta^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{9.16}$$

［解②］ 析出晶核以 I（$m^{-3}\cdot s^{-1}$）的形核率形成时，从时刻 τ 到 $\tau+\Delta\tau$ 之间生成晶核的数量为 $V_0 I d\tau$，根据式（9.13），这些粒子在时刻 t 时的扩展体积可计算如下。

$$\frac{4\pi}{3}\cdot r_{ex}^3=\frac{4\pi}{3}(2Df_\theta)^{3/2}\cdot(t-\tau)^{3/2} \tag{9.17}$$

因此在时刻 t，粒子的扩展体积的总量如下。

$$(V_P)'_{ex}=\int_0^t \frac{4\pi}{3}r_{ex}^3\cdot V_0 I d\tau=\frac{8\pi}{15}V_0 I(2Df_\theta)^{3/2}\cdot t^{5/2} \tag{9.18}$$

这样，可求出 JMAK 方程如下，进行度指数 $n=5/2$。

$$\left.\begin{aligned} X'_P&=1-\exp(-k'_P\cdot t^{5/2}) \\ k'_P&=\frac{16\sqrt{2}\pi}{15}\cdot ID^{3/2} f_\theta^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{9.19}$$

图 9.7 所示是根据式（9.16），在 n_0 个析出粒子同时形核时，析出的进行度（X_P）与粒子半径（r）之间关系的计算实例。

9.2.3 钢中 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变的 JMAK 方程

把 Fe 或 Fe-C 合金从 γ 相（fcc 结构）温度区域冷却下来，将生成 α 相（bcc 结构）。这种 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变的控制是钢铁材料热处理的主要内容，所以进行过各种各样的研究。下面两个例题是在使用最简单模型的情况下，利用 JMAK 方程进行的讨论。关于更详细的解析请参照相关专著[5~7]。

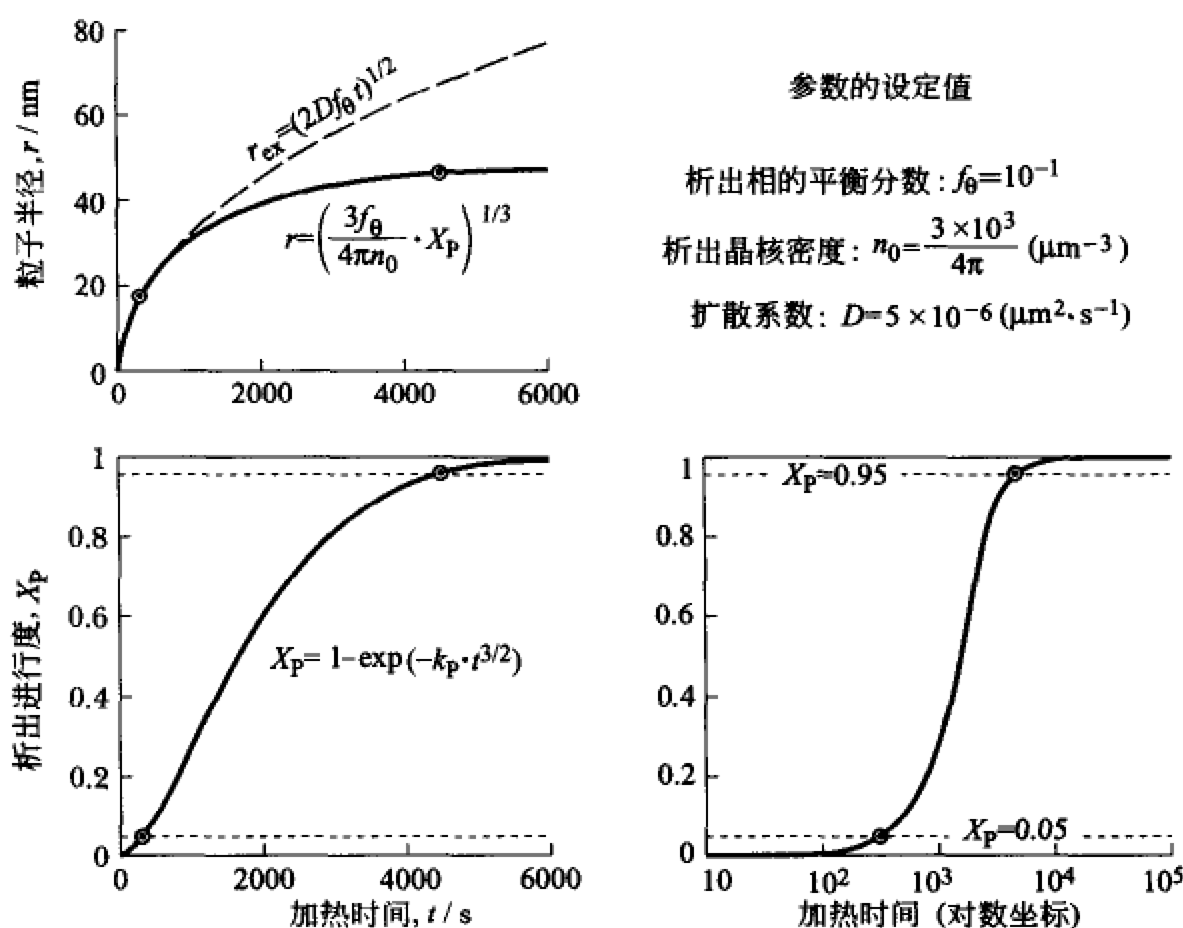


图 9.7 同时形核析出行为的 JMAK 方程分析

［例题 9.5］ 试根据 JMAK 方程分析纯铁的 $\gamma\to\alpha$ 相变，做出表示时间 (t)-温度（T)-相变（Transformation）关系的 T-T-T 曲线。这时，γ 相晶粒的平均半径 $\overline{R}=25\mu\text{m}$。$\alpha$ 相的晶核是在 γ 相晶界的全部“交叉角顶”处同时形核。另外，$\gamma\to\alpha$ 相变的驱动力（$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\to\alpha}$）取自图 9.8(a 上）中给出的数值[8]。

［解］ 纯铁相变速度的计算与纯金属凝固的情况［式（5.64)］是一样的，可以认为其正比于驱动力。这样，α 相的扩展半径的长大速度（$\dot{r}_\alpha)_{\text{ex}}$ 可用式（9.20）来计算。

$$\underset{[\text{长大速度}]}{(\dot{r}_\alpha)_{\text{ex}}} = \underset{[\text{界面迁移度}]}{M^{\alpha/\gamma}} \times \underset{[\text{驱动力}]}{\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\to\alpha}} = \frac{D_{\text{Fe}}^{\alpha/\gamma}}{\delta RT}\cdot\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma\to\alpha} \tag{9.20}$$

这里，δ 是 α/γ 界面的厚度，取为 3 个原子直径（0.75×10^{-9} m)。$D_{\text{Fe}}^{\alpha/\gamma}$ 是穿过 α/γ 界面扩散的系数，如果用纯铁的晶界扩散系数来近似，可用下式来推算[9]。

$$D_{\text{Fe}}^{\alpha/\gamma}\approx D_{\text{Fe}}^{\text{gb}}=8.8\times10^{-4}\exp\left(-\frac{167000}{RT}\right)$$

例如，$T=1050\text{K}$ 时，$D_{\text{Fe}}^{\alpha/\gamma}\approx4.3\times10^{-12}\ \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$，$\Delta G^{\gamma\to\alpha}\approx180\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，因此，扩展半径的生长速度的预估值为$(\dot{r}_\alpha)_{\text{ex}}\approx88\ \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$。

另外，α 相的晶核数可以按下面的方式估算：将 γ 相的晶粒按 14 面体模型［见图 9.8（上）所示］来近似，每个"交叉角顶"为 4 个晶粒所共有，因此，属于一个晶粒的"交叉角顶"的数量为 24/4=6，所以，单位体积里的晶核数可以计算得到，即 $n_0=6/(4\pi/3)\overline{R}^3=9.2\times10^{13}(\text{m}^{-3})$。

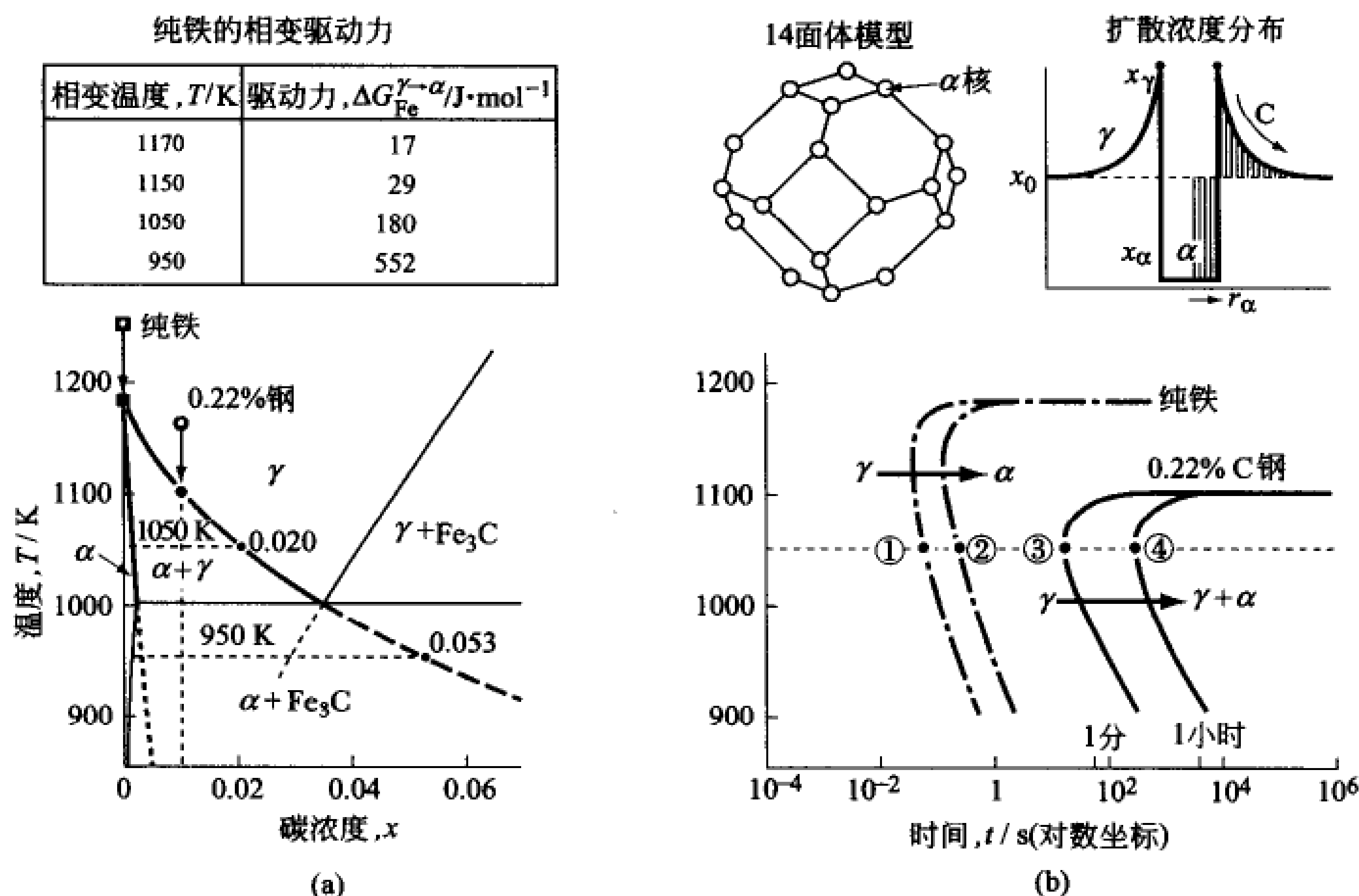


图 9.8　钢中 $\gamma\to\alpha$ 相变的 T-T-T 曲线（等温相变图）

［纯铁的相变是界面控制，Fe-C 合金的相变是碳（C）原子控制］

这些晶核一齐形成，以一定的速度成长为球形晶粒时的 JMAK 方程为

$$X(\gamma\text{Fe}\to\alpha\text{Fe})\approx1-\exp\left\{-\frac{4\pi}{3}n_0\cdot[(\dot{r}_\alpha)_{\text{ex}}]^3\cdot t^3\right\}\text{［即 9.2.1 之式(9.10)］} \tag{9.21}$$

根据式（9.21）计算出来的 T-T-T 曲线如图 9.8(b 下）中的点划线所示。

［例题 9.6］ 试推算 Fe-0.22%（质量分数）C（摩尔分数 $x_0=0.01$）合金的 $\gamma\to\alpha$ 相变的 T-T-T 曲线。这里，α 相的形核与［例题 9.5］一样，都是在 γ 相的晶界的交叉角顶上同时形核。

［解］ Fe-C 系合金的 γ 相晶界交角处形成的 α 相的晶核，要通过排除 C

原子才能生长［见图 9.8(b) 上图所示］，因此，α 相的扩展半径与前面提到的扩散控制析出转变［式（9.13)］同样，可由下面的关系式（9.22）来近似表示。

$$(r_\alpha)_{ex}=\left[2D_C^{\gamma Fe}\frac{(x_\gamma-x_0)}{(x_\gamma-x_\alpha)}\right]^{1/2}\cdot t^{1/2} \tag{9.22}$$

这里，x_γ 是在相变温度下 γ 相的平衡成分，例如，在 $T=1050K$ 时，$x_\gamma=0.02$。$x_\alpha(\approx 0)$ 是 α 相的平衡成分。

因而，问题中要求的 JMAK 方程与式（9.16）一样，可由式（9.23）近似求得。

$$\left.\begin{aligned}&X(\gamma\text{Fe-C}\to\alpha\text{Fe})=1-\exp(-k_{\text{Fe-C}}\cdot t^{3/2})\\&k_{\text{Fe-C}}=\frac{8\sqrt{2}\pi}{3}n_0\cdot(D_C^{\gamma Fe})^{3/2}\left(\frac{x_\gamma-x_0}{x_\gamma-x_\alpha}\right)^{1/2}\end{aligned}\right\} \tag{9.23}$$

式（9.23）中的 n_0 与前面的问题取同一数值（9.2×10^{13}）。另外，扩散系数可由下式推出[10]。

$$D_C^{\gamma Fe}=4.7\times10^{-5}\exp\left(-\frac{155000}{RT}\right)$$

如图 9.8(b) 下图中的实线所示，Fe-C 系合金的 $\gamma\to\alpha$ 相变，与纯铁的 $\gamma\to\alpha$ 相变相比，要缓慢得多。

9.3 共晶凝固和共析转变的热力学

将共晶（或共析）成分的合金进行控制冷却时，例如像图 9.9(b) 中所示的 Al-Al_2Cu 系合金那样，能够形成由两种薄片状晶体相间重叠的层状组织❶。

这种层状组织是由溶质原子的扩散控制而形成的，所以，曾认为层间距（λ）决定于扩散系数（D）。但是，甄纳（C. Zener，1946 年）通过独特的热力学分析方法，明确了（λ）并非取决于扩散系数（D），而是反比于从共晶点（或共析点）算起的过冷度 ΔT[13]。

本节将介绍甄纳的解析方法要点。

❶ 通常的共晶或共析组织是层状的，但是两种晶体相中的一种体积分数 $f<0.25$ 时，多数如图 9.9(c) 所示的 Al-Al_3Ni 系合金那样将形成棒状的共晶组织[11,12]（参见演习 9.5)。另外，如图 9.9(b 下）中所示的断层组织（lamella fault）在以 1 $\mu m\cdot s^{-1}$ 左右的低速凝固时，常常发生。

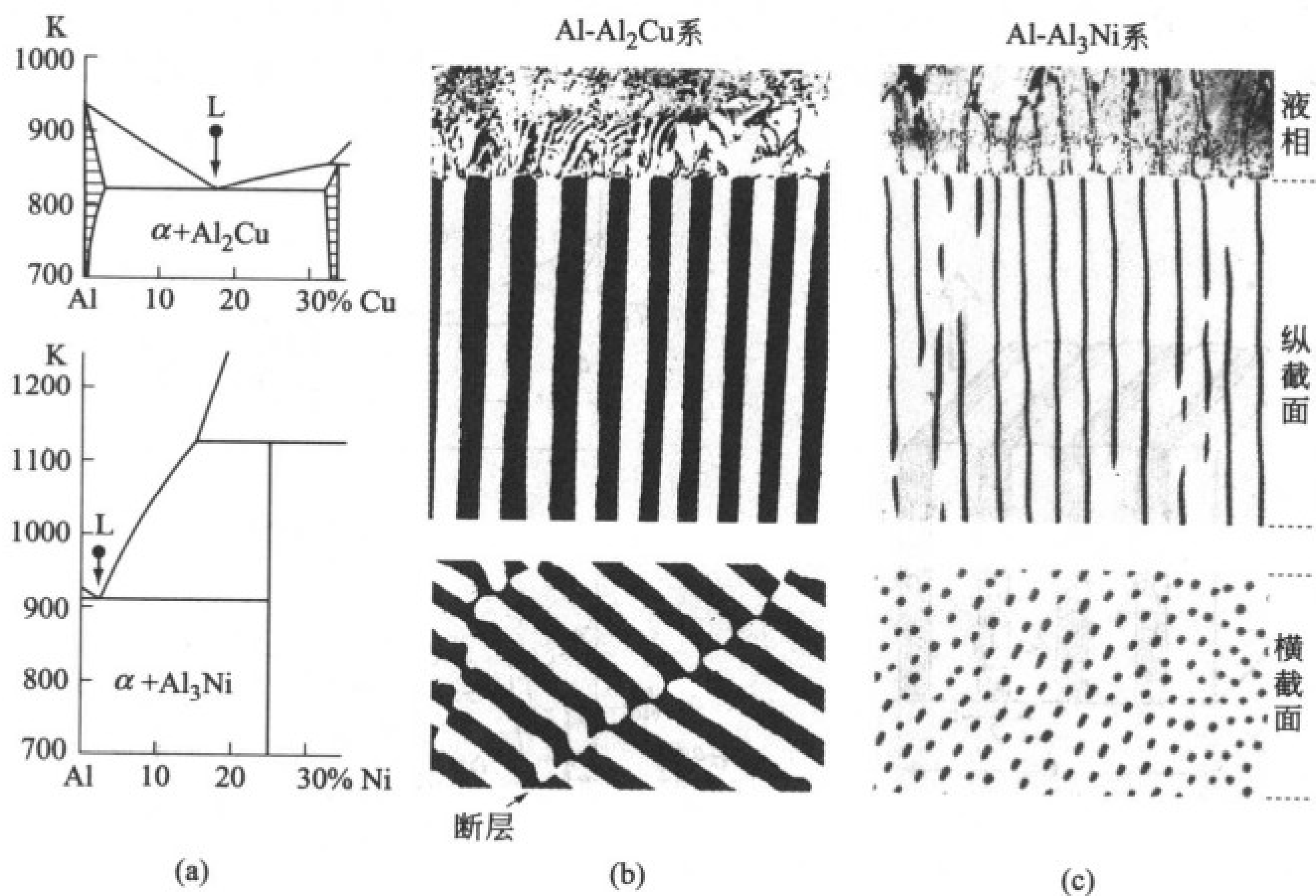


图 9.9 定向凝固共晶组织的纵截面和横截面的光学显微组织
[(川原雄三氏原作)(b) 层状共晶组织;(c) 棒状共晶组织]

9.3.1 共晶、共析相变的有效驱动力

推动相变的驱动力 (ΔG) 一般用式 (9.24) 表示。

相变全驱动力 $$\Delta G=\left(\frac{\Delta H}{T_{\mathrm{E}}}\right)\cdot\Delta T \tag{9.24}$$

这里,ΔH 是相变时的焓变;T_{E} 是相变温度;ΔT 是过冷度。

但是,在共晶、共析相变的时候,伴随相变的进行要形成 α/β 界面,所以驱动力要损耗掉一部分。这个损耗到底是个多大的数量,就这一问题考察下面的例题。

[例题 9.7] 试证明生成 α/β 层状界面所需要的能量可由式 (9.25) 表示。

界面形成能 $$\Delta G^{\alpha/\beta}=\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda} \tag{9.25}$$

这里,$\sigma^{\alpha/\beta}$是 α/β 界面的能量;V 是 $\alpha+\beta$ 组织的摩尔体积;$\lambda(=\lambda_{\alpha}+\lambda_{\beta})$ 是层状组织 1 个单位的间距。

[解] 在如图 9.10(a) 所示的体积为 V 的长方体中,α、β 层各自都存

在 $V\cdot\lambda^{-1}$层，在 1 个单位的 $\alpha+\beta$ 层中具有 2 个 α/β 界面，所以 α/β 界面的总面积 $A^{\alpha/\beta}=2V\cdot\lambda^{-1}$。能量的总值便是题目中给出的式（9.25）的形式。

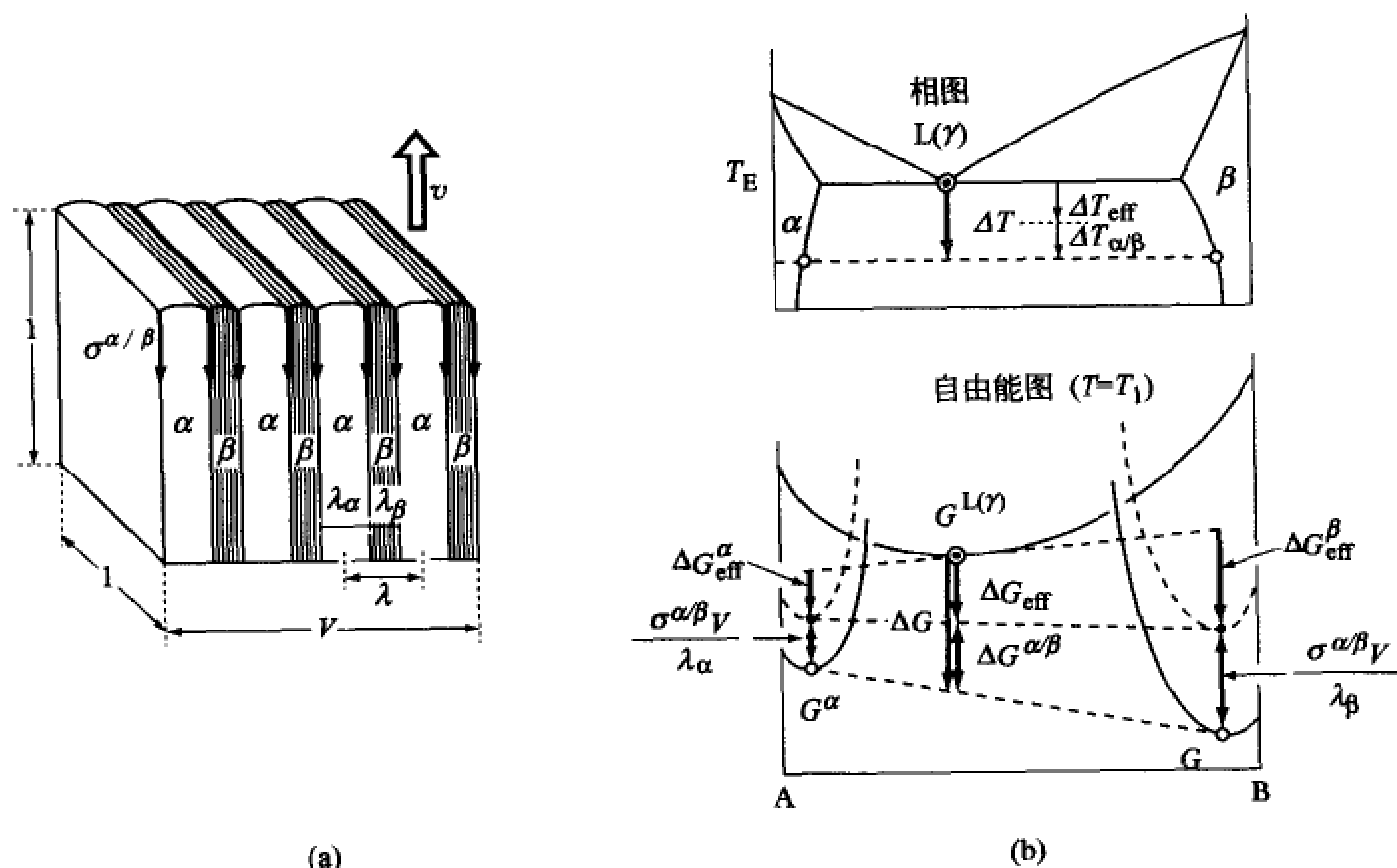


图 9.10　共晶、共析相变时的界面形成能 $\Delta G^{\alpha/\beta}$

［另解］ 由于存在一个由表面张力所引起的吉布斯·汤姆孙效应（5.2节），所以在 α、β 各层的内部分别产生了 $\Delta P_\alpha=\sigma^{\alpha/\beta}\cdot\lambda_\alpha^{-1}$ 和 $\Delta P_\beta=\sigma^{\alpha/\beta}\cdot\lambda_\beta^{-1}$ 的附加压力❶。这些压力，对于 α、β 相的生长起负的作用，即消减驱动力。根据 $\Delta G=\Delta P\cdot V$ 关系，这个消减量刚好与题目中给出的式（9.25）是完全一致的。

$$\Delta G^{\alpha/\beta}=\Delta P_\alpha\cdot f_\alpha V+\Delta P_\beta\cdot f_\beta V$$
$$=\sigma^{\alpha/\beta}V\left(\frac{f_\alpha}{\lambda_\alpha}+\frac{f_\beta}{\lambda_\beta}\right)=\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda} \tag{9.26}$$

这里，$f_\alpha(=\lambda_\alpha/\lambda)$和 $f_\beta(=\lambda_\beta/\lambda)$分别是两相的体积分数。

从全驱动力 ΔG 中减去上述 $\Delta G^{\alpha/\beta}$项之后的部分即为有效驱动力，可以用式（9.27）表示。

❶ 一张薄板具有上下两个面，所以在内部产生的压力 $\Delta P=2\sigma\cdot\lambda^{-1}$（见演练习题之5.3），但是层状组织中每相每层只有 1 个界面，所以产生的内压为 $\Delta P=\sigma\cdot\lambda^{-1}$。

有效驱动力 $$\Delta G_{\text{eff}}=\Delta G-\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda} \tag{9.27}$$

这个有效驱动力正如在后面还要明确表示的那样，对于共晶凝固来说，约为 ΔG 的 1/2，而对于共析相变来说只不过是 ΔG 的 1/3。

9.3.2 共晶凝固的速度公式（体扩散模型）

由液相（L）向共晶体（$\alpha+\beta$）的转变，是由处于共晶体前沿的液相中的 A、B 原子的扩散所推进的。这里为了使考察更容易进行，只对图 9.11 (a) 所示的简单共晶的情况加以分析。这时假定 L、α、β 各相的摩尔体积 $V_L=V_\alpha=V_\beta$。

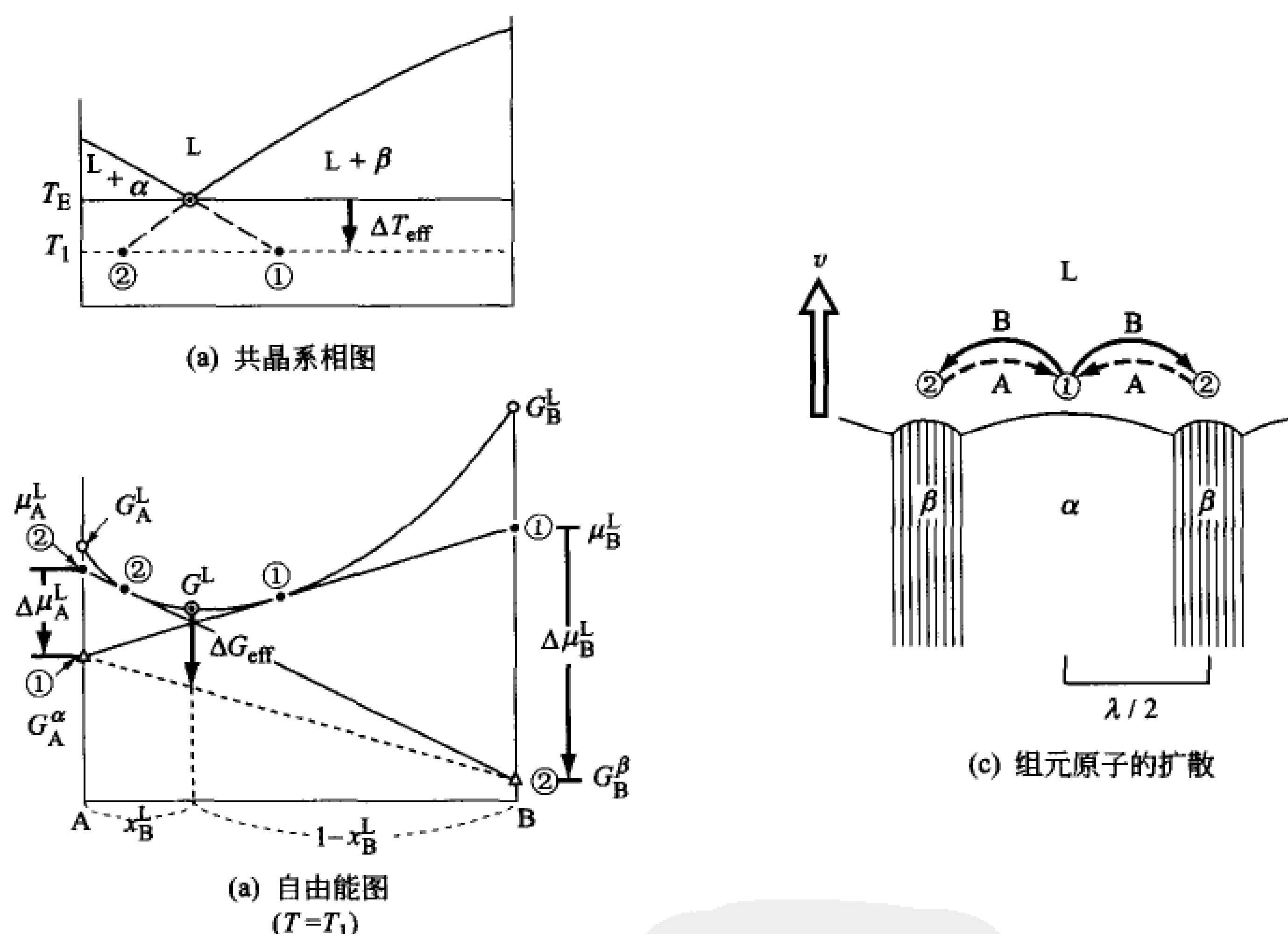


图 9.11 在共晶凝固时的扩散驱动力 ΔG_{eff}

(1) 液相中扩散的驱动力

现在来注意液相中的 B 原子，由 α 相前沿①点排出来的 B 原子向着 β 相的前沿②扩散，为 β 相所吸收。推动这个①→②的扩散的化学势之差，可以根据图 9.11(b) 所示的自由能图解近似地表示成式（9.28）的形式。

$$\Delta\mu_B^L(①\to②)\approx\frac{\Delta G_{eff}}{x_B^L} \tag{9.28}$$

同样地，推进 A 原子扩散进行的化学势之差为

$$\Delta\mu_A^L(②\to①)\approx\frac{\Delta G_{eff}}{(1-x_B^L)} \tag{9.28'}$$

(2) 液相中的扩散速度

由于上述驱动力，A、B 原子的扩散速度可表示如下。

［扩散速度］　［迁移率］［化学势梯度］

$$v_B^L(①\to②)=\frac{D_{A\text{-}B}^L}{RT_E}\cdot\frac{\Delta\mu_B^L}{\lambda/2} \tag{9.29}$$

$$v_A^L(②\to①)=\frac{D_{A\text{-}B}^L}{RT_E}\cdot\frac{\Delta\mu_A^L}{\lambda/2} \tag{9.29'}$$

(3) 共晶的生长速度式

以 B 浓度为 x_B^L 的液相作为母相，为了实现 B 浓度 $x_B^\beta=1$ 的 β 相以速度 v 生长，必须要补充的 B 原子为 $(1-x_B^L)v$。同样地，为了实现 $x_A^\alpha=1$ 的 α 相以速度 v 的生长，必须要补充的 A 原子为 $(1-x_A^L)v$，因此，要求 v_B^L、v_A^L，v 之间保持下面的关系。

$$v_B^L=(1-x_B^L)v,\qquad v_A^L=(1-x_A^L)v=x_B^Lv \tag{9.30}$$

整理以上的式 (9.27)～式 (9.30)，可以得到下面的速度公式 (9.31)。

［速度系数］［有效驱动力］

共晶生长速度式

$$\left.\begin{aligned} v&=\left(\frac{k_E}{\lambda}\right)\cdot\left(\Delta G-\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda}\right)\\ k_E&=\frac{2D_{A\text{-}B}^L}{RT_Ex_B^L(1-x_B^L)}\end{aligned}\right\} \tag{9.31}$$

(4) 共晶凝固的最佳条件

上述的速度公式 (9.31) 中包含了 3 个变量（生长速度 v、层间距 λ 和驱动力 ΔG），以目前的形式，变量之间的关系还不清楚。但是，如果把这个关系式经过整理改写成下面的形式，共晶凝固时能量消费的明细就清楚了。

$$\text{能量消费明细}\qquad \underset{\text{[全驱动力]}}{\Delta G(\mathrm{L}\rightarrow\alpha+\beta)}=\underset{\text{[界面能耗]}}{\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda}}+\underset{\text{[扩散能耗]}}{\frac{\lambda}{k_{\mathrm{E}}}v} \tag{9.32}$$

这里，式（9.32）右边的第 2 项是推动共晶生长的有效驱动力 ΔG_{eff}，相当于消费在共晶体前沿的液相中 A、B 原子扩散上的能量。

［例题 9.8］ 试证明对于共晶凝固（$\mathrm{L}\rightarrow\alpha+\beta$）而言，如果共晶生长速度为最大值时的层间距为 λ_0，则此时的全驱动力（ΔG）是最小的。另外，试证明消耗在形成界面上的能量（$\Delta G^{\alpha/\beta}$）与消耗在扩散上的能量（ΔG_{eff}）是相等的。

［解］ 将式（9.31）和式（9.32）对于 λ 进行偏微分，然后求极值，可以得到下面的关系。

$$\text{生长速度最大}\qquad \frac{\partial v}{\partial \lambda}=0 \quad\Rightarrow\quad \Delta G_{\min}=\frac{4\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda_0} \tag{9.33}$$

$$\text{全驱动力最小}\qquad \frac{\partial \Delta G}{\partial \lambda}=0 \quad\Rightarrow\quad v_0\cdot\lambda_0^2=2\sigma^{\alpha/\beta}Vk_{\mathrm{E}} \tag{9.34}$$

正如图 9.12(a) 所示的那样，$\lambda=\lambda_0$ 时，ΔG 最小，v 最大，而且 $\lambda=\lambda_0$ 时，$\Delta G^{\alpha/\beta}=\Delta G_{\mathrm{eff}}=\dfrac{\Delta G}{2}$。

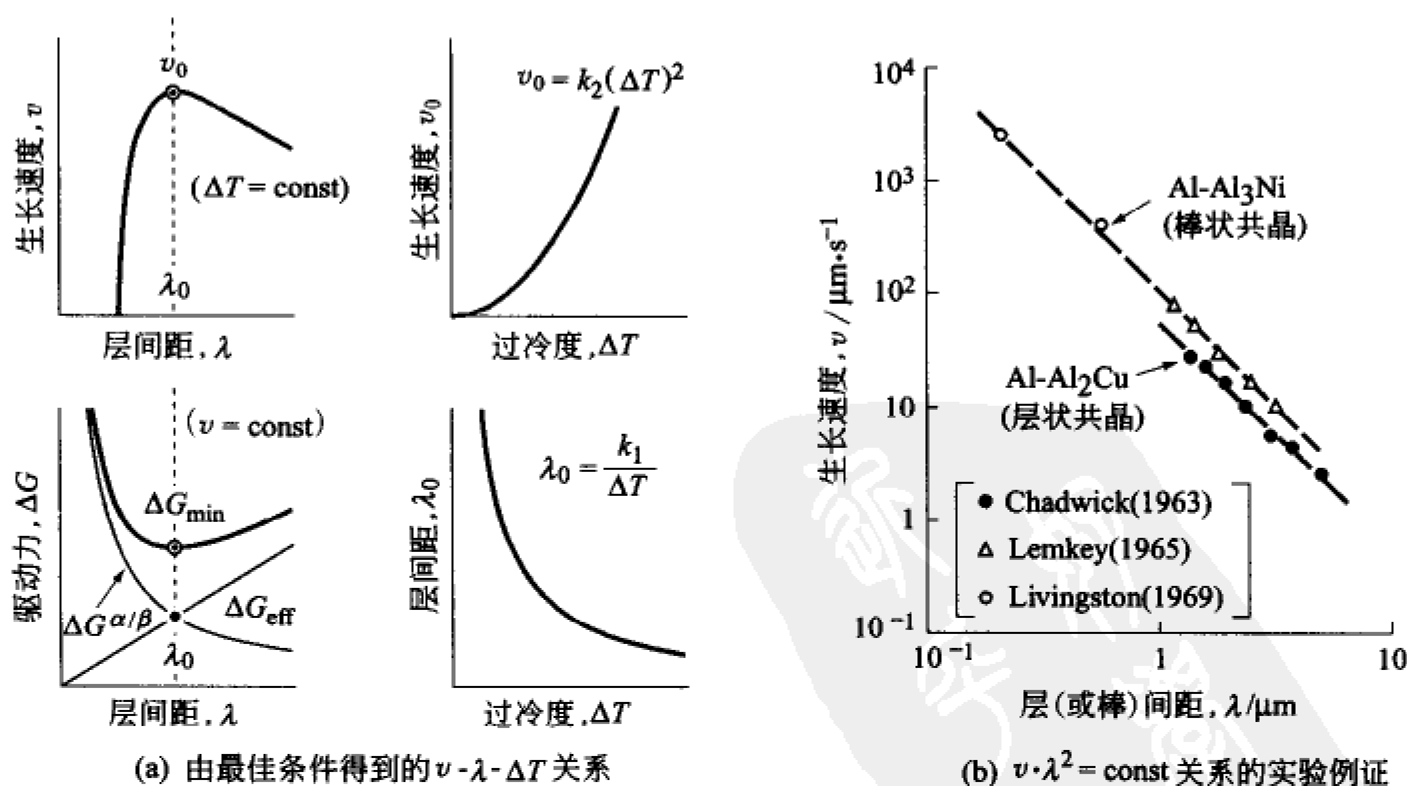


图 9.12　共晶凝固时的 v-λ-ΔT 关系

甄纳把这个称作最佳条件（optimum condition），并提出这个 λ_0 的数值相当于现实中的共晶组织层间距。实际上，如果就关系式（9.34）来把实验结果[11,12]与计算结果加以对比就可以发现，正如图 9.12(b) 所示那样，两者是十分一致的。

另外，如果把上面的式（9.33）、式（9.34）加以整理，可以求出共晶组织的层间距以及生长速度与过冷度之间的关系如式（9.35）和式（9.36）所示。

层间距 $$\lambda_0=\frac{k_1}{\Delta T} \tag{9.35}$$

生长速度 $$v_0=k_2\cdot(\Delta T)^2 \tag{9.36}$$

这里 $$k_1=\frac{4\sigma^{\alpha/\beta}VT_{\mathrm{E}}}{\Delta H},\ k_2=\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}Vk_{\mathrm{E}}}{k_1^2} \tag{9.36'}$$

这就是说，层间距与扩散系数并没有关系，只是与过冷度成反比。

9.3.3 共析转变的速度公式（界面扩散模型）

一般来说，固相中的体扩散要远比液相扩散缓慢得多。正因如此，如果设想共析相变是与共晶凝固以同一种机制进行的话，可以估算出共析组织的生长速度，大约是 10^{-9} m·s^{-1}左右。这与现实中的共析转变速度（约 10^{-6} m·s^{-1}左右）是完全不相符合的。

因此，塔恩布尔（D. Turnbull）等[14,15]提出了一个建立在沿母相（γ）和共析体（$\alpha+\beta$）之间的界面扩散基础上的模型❶。在下面的分析中假定：生成相（α、β）为纯组元 A、B 相；α、β、γ 各相的摩尔体积为 $V_\alpha=V_\beta=V_\gamma$；共析体 $\alpha+\beta$ 和 γ 之间的界面上 B 的浓度与母相（γ）相同，也就是 $x_{\mathrm{B}}^{\mathrm{i}}=x_{\mathrm{B}}^{\gamma}$。

（1）界面扩散模型与体扩散模型的对比

[例题 9.9] 试证明，界面扩散导致的共析体生长速度 v^* 与体扩散导致的共析体生长速度 v 之比，可用式（9.37）近似表示。

$$\frac{v^*\text{（界面扩散）}}{v\text{（体扩散）}}\approx\frac{D_{\mathrm{B}}^{\mathrm{i}}\cdot\delta}{D_{\mathrm{B}}^{\gamma}\cdot\dfrac{\lambda}{2}} \tag{9.37}$$

---

❶ 关于界面扩散请参照第 6 章 6.4.3 表面扩散与界面扩散的内容。

这里 D_B^i 是 B 原子的界面扩散系数；D_B^γ 是 γ 相中的 B 元素的体扩散系数；δ 是界面的厚度；λ 是层间距。

［解］ 首先，来考察 B 原子的界面扩散速度与共析体生长速度 v^* 之间的关系。

如图 9.13(a) 所示那样，从 α 相的前沿①到 β 相的前沿②，B 原子的扩散通量（单位时间的）为 $j_B^i \approx x_B^\gamma \cdot \delta \cdot v_B^i$。另外，为了使 β 相以速度 v^* 生长所必须补充的 B 原子的数量为 $j_B^{i\to\beta} \approx (1-x_B^\gamma)\cdot(\lambda_\beta/2)\cdot v^*$。在稳态扩散条件下，$j_B^i = j_B^{i\to\beta}$，所以可以得到式（9.38）。

$$v^* = \frac{\delta}{\frac{\lambda}{2}(1-x_B^\gamma)} \cdot v_B^i \tag{9.38}$$

这里，使用了 $\lambda_\beta = \lambda \cdot x_B^\gamma$ 的关系。

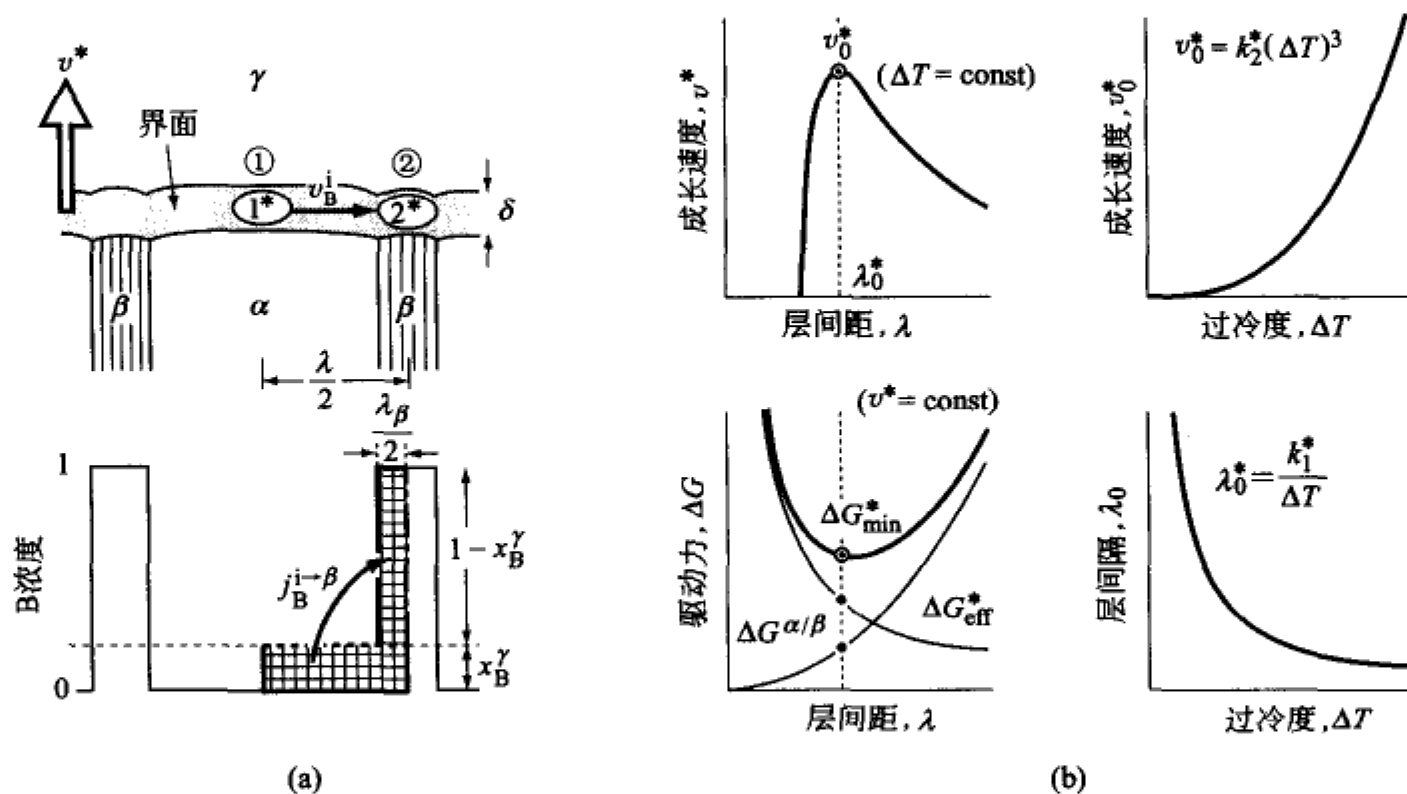


图 9.13 共析相变的界面模型和 v^*-λ^*-ΔT 关系

其次，为了求出 v_B^i 与驱动力之间的关系，还要回到速度公式上去。

$$\underset{\text{[扩散速度]}}{v_B^i(①^*\to②^*)} = \underset{\text{[移动度]}}{\frac{D_B^i}{RT}} \cdot \underset{\text{[化学势梯度]}}{\left[\frac{\Delta\mu_B^i(①^*\to②^*)}{\frac{\lambda}{2}}\right]} \tag{9.39}$$

根据局部平衡原理，式（9.39）中的 $\Delta\mu_B^i$（①*→②*）是 γ 相一侧的化

学势之差值，可以认为与 $\Delta\mu_B^\gamma$（①→②）相等，因此，将前节中的式(9.27)、式（9.28）与式（9.38)、式（9.39）加以整理，可以得到下面的基于界面扩散模型之上的共析体生长速度公式。

共析体生长速度公式

$$\left.\begin{aligned} v^* &= \underbrace{\left(\frac{k_E^*}{\lambda^2}\right)}_{\text{[速度系数]}}\cdot\underbrace{\left(\Delta G-\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda}\right)}_{\text{[有效驱动力]}} \\ k_E^* &= \frac{4D_B^i\delta}{RTx_B^\gamma(1-x_B^\gamma)} \end{aligned}\right\} \tag{9.40}$$

将式（9.40）与 9.3.2 中的基于体扩散模型的生长速度［式（9.31)］相比，可以得到题目中给出的式（9.37）。

式中的各个参数代入通常数值：$D_B^\gamma=10^{-15}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，$D_B^i=10^{-10}\ \mathrm{m^2\cdot s^{-1}}$，$\lambda=0.05\ \mu\mathrm{m}$，$\delta=0.75\ \mathrm{nm}$，如下面所示，界面模型的速度要大得很多。

$$\frac{v^*\text{（界面扩散）}}{v\text{（体扩散）}}\approx\frac{10^{-10}\cdot 0.75\times10^{-9}}{10^{-15}\cdot 0.025\times10^{-6}}\approx 3000$$

(2) 共析转变的最佳条件

［例题 9.10］ 试根据甄纳的最佳条件的思想，导出建立于界面扩散模型的共析体生长速度（$v^\square$）、层间距（λ）、驱动力（ΔG）、过冷度（ΔT）之间的相互关系。

［解］ 将共析体的生长速度式［式（9.40)］，按式（9.41）所示那样改写成能量分配式的形式。

能量消费明细

$$\underbrace{\Delta G(\gamma\to\alpha+\beta)}_{\text{[全驱动力]}}=\underbrace{\frac{2\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda}}_{\text{[界面能耗]}}+\underbrace{\frac{\lambda^2}{k_E^*}v^*}_{\text{[扩散能耗]}} \tag{9.41}$$

其次，将式（9.40)、式（9.41）偏微分，求极值，可以得到下面的关系式。

生长速度最大

$$\frac{\partial v^*}{\partial \lambda}=0 \quad\Rightarrow\quad \Delta G_{\min}^*=\frac{3\sigma^{\alpha/\beta}V}{\lambda_0^*} \tag{9.42}$$

全驱动力最小

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \lambda}=0 \quad\Rightarrow\quad v_0^*(\lambda_0^*)^3=\sigma^{\alpha/\beta}Vk_E^* \tag{9.43}$$

如图 9.13(b) 所示那样，当 $\lambda^*=\lambda_0^*$ 时，ΔG^* 为最小，v^* 为最大。进而可以得到下面的关系式。

层间距

$$\lambda_0^*=\frac{k_1^*}{\Delta T} \tag{9.44}$$

生长速度 $$v_0^* = k_2^* \cdot (\Delta T)^3 \tag{9.45}$$

能量消费明细 $$\Delta G_{\mathrm{eff}}^* = \frac{\Delta G^{\alpha/\beta}}{2} = \frac{\Delta G^*}{3} \tag{9.46}$$

这里，$$k_1^* = \frac{3\sigma^{\alpha/\beta} V T_{\mathrm{E}}}{\Delta H},\quad k_2^* = \frac{\sigma^{\alpha/\beta} V k_{\mathrm{E}}^*}{(k_1^*)^3} \tag{9.46'}$$

9.3.4 珠光体转变的速度公式（界面扩散＋界面迁移模型）

Fe-C 系合金的珠光体是最广为熟知的共析组织，但是，由于 C 原子是间隙式溶质的缘故，珠光体转变虽然只是共析相变，但其生长速度却与共晶转变相近异常迅速[如图 9.14(b)所示]。这样一来，为了解析珠光体转变，前面的界面扩散模型就显得不够了，而必须采用界面迁移与界面扩散复合的模型来处理。详细的解说请参照文献［16～19］，这里只说明解析的要点。

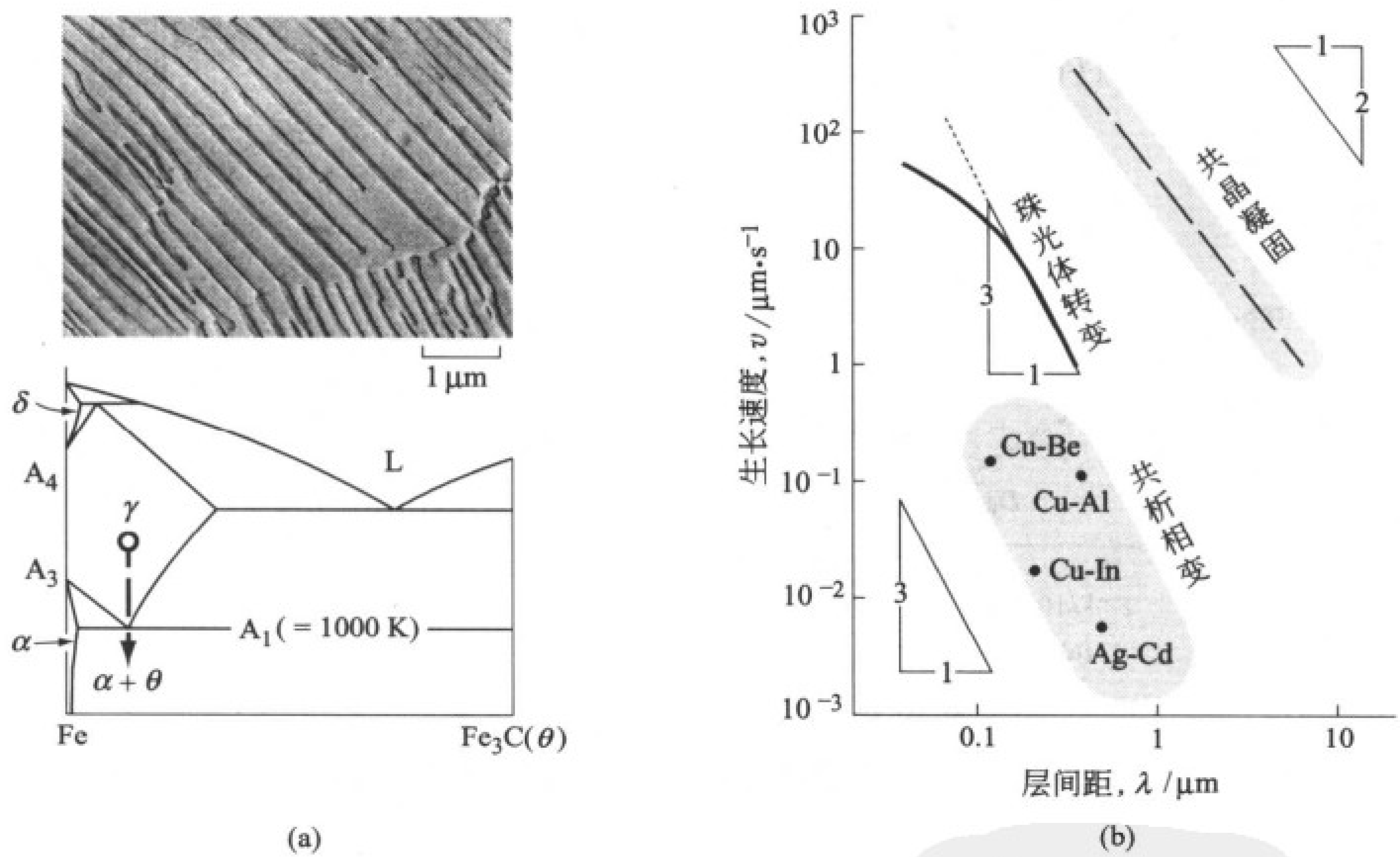


图 9.14 (a) Fe-C 系合金珠光体的电镜复型照片；
(b) Fe-C 系合金珠光体与通常的共晶、共析体的 λ 和 v 的比较

(1) 珠光体转变中 C 原子扩散是体扩散还是界面扩散

C 原子在 γFe 中间隙型扩散时的扩散系数（$D_{\mathrm{C}}^{\gamma\mathrm{Fe}}$）大约为 Fe 原子的自扩散系数（$D_{\mathrm{Fe}}^{\gamma}$）的 10^9 倍[如图 9.15(a)所示]左右。而另一方面，由于沿

着珠光体前沿的 $(\alpha+\theta)/\gamma$ 界面的扩散系数（D_C^i）尚未确定，暂且假定是 αFe 中间隙式扩散系数（$D_C^{\alpha Fe}$）的 5 倍。这时把基于界面扩散和体扩散的珠光体生长速度相对比时，按 9.3.3 的式（9.37）所表示的那样估算，大约两者差 13 倍左右。

$$\frac{v^*(\text{界面扩散})}{v(\text{体扩散})}\approx\frac{D_C^i\cdot\delta}{D_C^{\gamma Fe}\cdot\frac{\lambda}{2}}$$

$$\approx\frac{1.2\times10^{-10}\cdot0.75\times10^{-9}}{2.3\times10^{-13}\cdot0.03\times10^{-6}}\approx13\ (\text{相变温度}\quad 900\text{K})$$

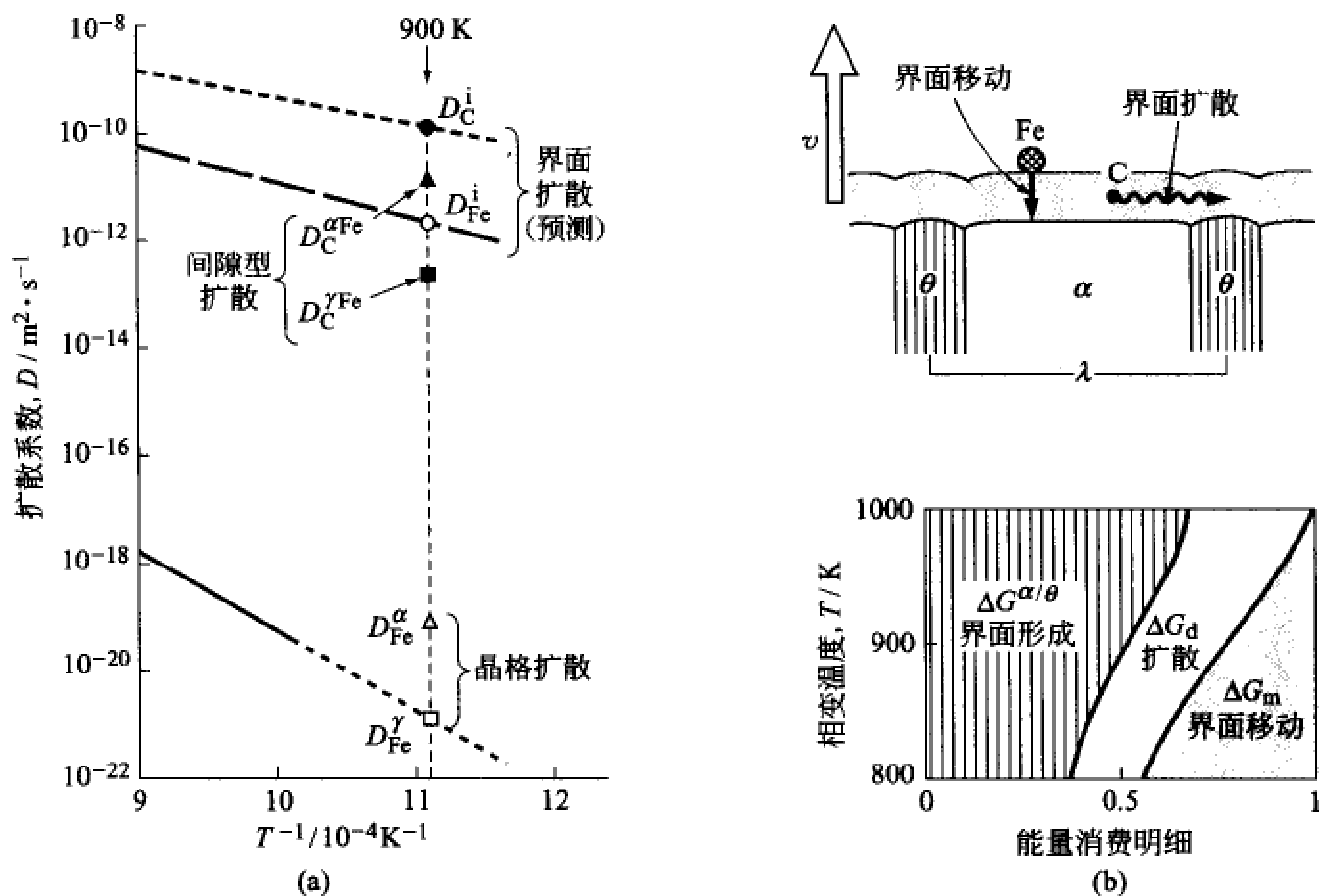


图 9.15 (a) Fe-C 系的扩散系数

(b) Fe-C 系珠光体转变的机制和能量消费明细

另外，把珠光体的层间距（λ）和生长速度（v）的实验值整理之后可以看出，与体扩散（$v\cdot\lambda^2=$常数）控制相比，相变机制更接近于界面扩散控制（$v\cdot\lambda^3=$常数）❶。

---

❶ 根据式（9.34），共晶的 $v\cdot\lambda^2$ 是正比于扩散系数的，所以严格来说并不是恒定的。但是过冷度（ΔT）为 1K 左右时，D 数值的变化是很小的，实际上，可以认为 $v\cdot\lambda^2$ 是常数。另一方面，珠光体转变中 ΔT 是 10～200 K 的量级，所以 $v\cdot\lambda^3$ 的数值是随 ΔT 而变化的，特别是 ΔT>100 K 时，与直线的偏离是很明显的。

特别是对于含有合金元素 M 的 Fe-C-M 系的珠光体的解析方面，界面扩散模型要更有利得多。

综上所述，可以判定珠光体转变中 C 原子的扩散模式是界面扩散。

(2) 珠光体转变是扩散控制还是界面控制

为了实现珠光体的生长，与 C 原子界面扩散控制并行的还有 Fe 原子穿过界面的迁移，也就是说，界面迁移是必要的[见图 9.15(b 上)所示]。这个界面迁移所需要的能量（ΔG_m）可以根据下面的速度式来预测。

［速度］［界面迁移率］［驱动力］

$$\text{界面迁移速度}\quad v = \frac{D_{Fe}^{i}}{\delta RT} \times \Delta G_m \quad [\text{前已列出之式}(9.20)] \tag{9.47}$$

例如，相变温度为 900K 时的珠光体生长速度 $v \approx 40\ \mu m \cdot s^{-1}$（实测值），穿越界面的 Fe 原子的扩散系数取作 $D_{Fe}^{i} = 2 \times 10^{-12}\ m^2 \cdot s^{-1}$，根据式(9.47)，界面移动所需要的能量可估算为 $\Delta G_m \approx 110\ J \cdot mol^{-1}$。这个能量相当于 900K 时珠光体转变全驱动力（$\Delta G \approx 460\ J \cdot mol^{-1}$）的 24%左右。

正像由这个计算实例所表明的那样，在珠光体转变的解析中必须把驱动力分解成下面 3 个内容来进行讨论。

［全驱动力］［界面能］［扩散］［界面迁移］

$$\text{能量消费明细}\quad \Delta G(\gamma \rightarrow \alpha + \theta) = \Delta G^{\alpha/\theta} + \Delta G_d + \Delta G_m \tag{9.48}$$

如图 9.15(b 下) 所示，在过冷度 ΔT 很小的温度范围里，几乎所有的能量都消耗在 α/θ 界面的形成和 C 原子的界面扩散上了。与此相反，在 ΔT 很大的温度区间内，界面移动消耗的能量 ΔG_m 要比 ΔG_d 更大。

因而，在比相变点稍低的温度区间里的珠光体转变是 C 原子的扩散控制的，但是过冷度很大的珠光体转变，就必须被认为是界面控制与扩散控制复合作用型相变（参见前面出现过的表 9.1 中关于组织变化的分类）。

参考文献

(1) J. W. Christian: *Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon Press, (1965), 9.
(2) W. A. Johnson and R. F. Mehl: Trans. Met. Soc. AIME, **135** (1939), 416.
(3) M. Avrami: J. Chem. Phys., **7** (1939), 1103.
(4) A. N. Kolmogorov: Izu. Akad. Nauk, USSR, **1** (1937), 355.
(5) H. I. Aaronson, C. Laird and K. R. Kinsman: *Phase Transformations*, ASM,

(1970)，313.
(6) 榎本正人：金属の相変態，内田老鶴圃，(2000).
(7) 齋藤良行：組織形成と拡散方程式，コロナ社，(2000).
(8) L. S. Darken and R. W. Gurry：*Physical Chemistry of Metals*，McGraw-Hill，(1953)，397.
(9) P. G. Shewmon：*Diffusion in Solids*，McGraw-Hill，(1963)，171；笛木和雄，北澤宏一共訳：固体内の拡散，コロナ社，(1976).
(10) C. Wells，W. Batz and R. F. Mehl：Trans. AIME，**188** (1950)，553.
(11) G. A. Chadwick：Prog. Mater. Sci.，**12** (1964)，97.
(12) M. C. Flemings：*Solidification Processing*，McGraw-Hill，(1974)，94.
(13) C. Zener：Trans. AIME，**167** (1946)，550.
(14) D. Turnbull：Acta Metall.，**3** (1955)，55.
(15) J. W. Cahn：Acta Metall.，**7** (1959)，18.
(16) V. F. Zackay and H. I. Aaronson：*Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*，Interscience Publishers，(1962).
(17) D. Brown and N. Ridley：J. Iron Steel Inst.，**204** (1966)，811.
(18) J. S. Kirkaldy：Met. Trans.，**4** (1973)，2327.
(19) 冨樫房夫，西沢泰二：日本金属学会誌，**40** (1976)，691.
(20) F. J. Humphreys and M. Hatherly：*Recrystallization and Related Annealing Phenomena*，Pergamon，(1995)，136.
(21) T. Saito，T. Sakuma and T. Nishizawa：Trans. JIM，**21** (1980)，471，483.

演练习题

9.1 试证明，厚度（δ）一定的圆盘状析出粒子，以单位体积中 n_0 个的密度同时形核时的JMAK方程可以表示成式（9.49）的形式。

$$X_P = 1 - \exp(-2\pi\delta n_0 D f_\theta \cdot t) \tag{9.49}$$

提示：应用式（9.16）。

9.2 在退火时发生的回复过程中，将因符号相反的位错相消而使位错密度降低。试证明，这时的位错密度（ρ）与退火时间（t）之间的关系可以写成下面的形式。

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = kt \quad [k\text{ 为含扩散系数的常数}] \tag{9.50}$$

提示：由于作用在符号相反的位错之间的引力与距离成反比，所以通过退火而合并、消灭时，位错之间的平均距离（$\bar{z}$）因此而增大。这个过程的

速度公式是 $d\bar{z}/dt = M \times k_1/\bar{z}$ [迁移率×驱动力]。积分后成为 $(\bar{z})^2 - (\bar{z}_0)^2 = 2Mk_1 \cdot t$。因为 $(\bar{z})^2 = 1/\rho$，所以可以得到式 (9.50)[20]。

9.3 在分散着 θ 相粒子的 α 组织中，由于 α/θ 的界面能将产生吉布斯-汤姆孙效应，而加热的时候这个效应将导致奥斯特瓦尔德熟化。试证明这时粒子的长大定则可以近似地表示成下面的形式。

$$\left.\begin{array}{ll}\text{体扩散控制} & (\bar{r})^3 - (\bar{r}_0)^3 = k_{\mathrm{ost}} \cdot t \\ \text{晶界扩散控制} & (\bar{r})^4 - (\bar{r}_0)^4 = k'_{\mathrm{ost}} \cdot t \\ \text{位错扩散控制} & (\bar{r})^5 - (\bar{r}_0)^5 = k''_{\mathrm{ost}} \cdot t \end{array}\right\} \quad (9.51)$$

提示：晶界上发生粒子粗化时，可用式 (9.52) 描述（如图 9.16 所示）。

[粗化速度] [流入口面积]·[迁移率]·[浓度梯度]·[驱动力]

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = (2\pi r\delta) \cdot \left(\frac{D_B^\alpha}{RT}\right) \cdot \left(\frac{x_B^\alpha}{r}\right) \cdot \frac{2\sigma V}{r} \Rightarrow r^3 \cdot \left(\frac{dr}{dt}\right) = k \quad (9.52)$$

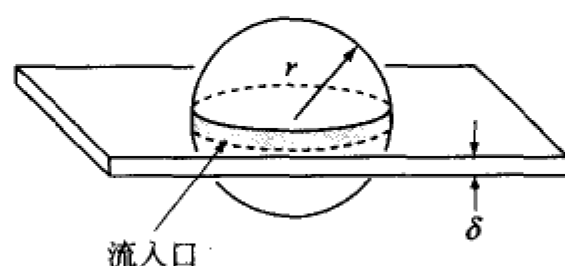


图 9.16 晶界上粒子的粗化

9.4 试证明 Fe-C-Ni 系等合金的马氏体相变的进行度 (X_M) 可以用下式近似表示。

$$X_M \approx 1 - \exp\left[-3\left(\frac{M_s - T}{M_s - M_f}\right)\right]$$

这里，M_s 是马氏体转变开始温度；M_f 是马氏体转变终了温度。

提示：应用式 (9.7)（如图 9.17 所示）。

9.5 共晶点的成分偏向某一组元的合金有生成棒状共晶的倾向，而不是生成片层状共晶。试探讨其原因。

提示：边长为 a 的正方形截面的棒状 β 相与 α 相的界面 α/β 的总面积 $(A^{\alpha/\beta})_{棒} = 4aV/\lambda^2 = 4V\sqrt{f_\beta}/\lambda$。这里，$\lambda$ 是棒间距；f_β 是 β 相的体积分数。与此不同的是，层状组织 α/β 界面的总面积为 $(A^{\alpha/\beta})_{层} = 2V/\lambda$。两者相比较，在 $f_\beta < 0.25$ 时，$(A^{\alpha/\beta})_{棒} < (A^{\alpha/\beta})_{层}$。（如图 9.18 所示）。

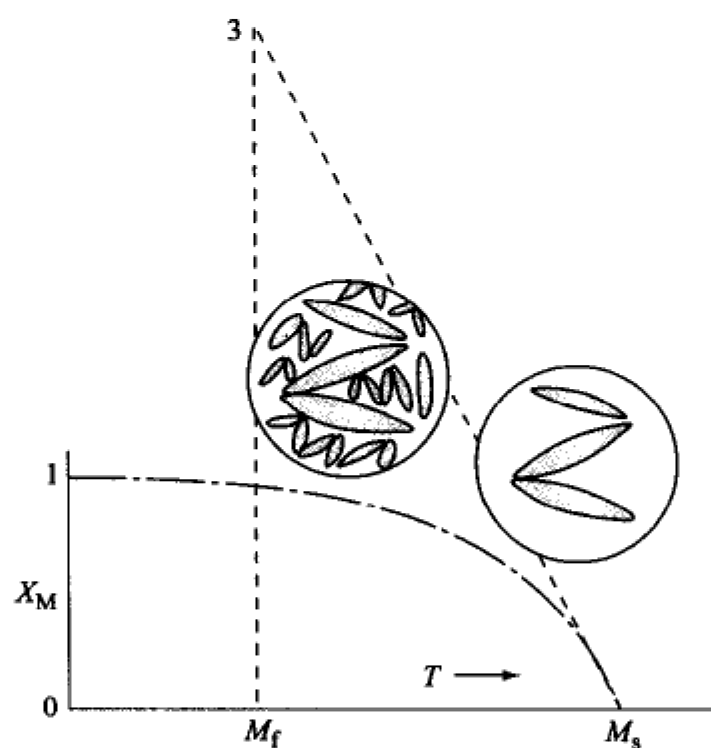


图 9.17 针片状马氏体的相变进行度

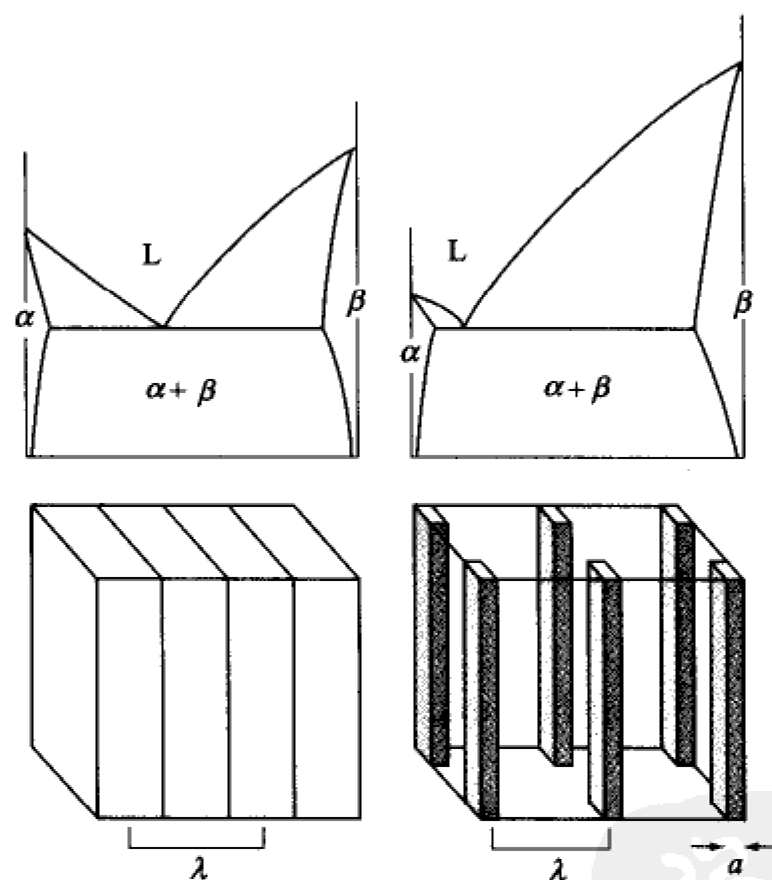


图 9.18 层状与棒状共晶组织

9.6 在 Fe-C 系合金中添加 Mn（1%左右）和 Mo（3%左右），珠光体的生长显著被推迟，淬火变得容易起来。试讨论这时 Mn 和 Mo 的作用。

提示：Mn 固溶之后，使 γFe 相变得比 αFe 相更稳定了。珠光体转变的平衡温度（A_1 点）下降，相变的全驱动力（ΔG）变小。另一方面，Mo 偏析在珠光体/γ 相的界面上，由于拖曳效应（5.5.2）阻碍界面的迁移。

备忘之页（9）

渗碳珠光体

珠光体是钢铁组织学的创始者索拜（H. C. Sorby）在 1863 年发现的，因有珍珠般光泽（pearly constituent）而得名，是具有里程碑意义的共析组织。另外由于经拔丝加工的珠光体线材（钢琴丝）显示出其他材料无法比拟的优异强度，所以应用于跨度超过 800 m 大桥的斜拉索等方面。另外，近年来钢琴丝被强加工时，Fe_3C 将会受迫溶解的现象也倍受人们关注。

还有一个话题是本页可看到的渗碳珠光体组织。将含有强碳化物生成倾向的 V 或 Cr 等元素的 α 相铁基合金进行渗碳处理时，如图 9（a 下）所示将发生 $\alpha \to \gamma + \kappa$（碳化物）反应，形成类似于珠光体的组织。将其淬火，γ 相将变成马氏体，因而可以得到超越其他材料的耐磨性。

这种共析组织的生长，是由表面至反应前沿的碳原子体扩散控制的，所以，虽然说它是 Fe-C 系的一种珠光体型转变，其实它更类似于共晶生长的机制。例如，在 Fe-Cr 合金中加入少量 Si 时，如图 9(b 上）所示，反应前沿的形态变成了胞状[21]。

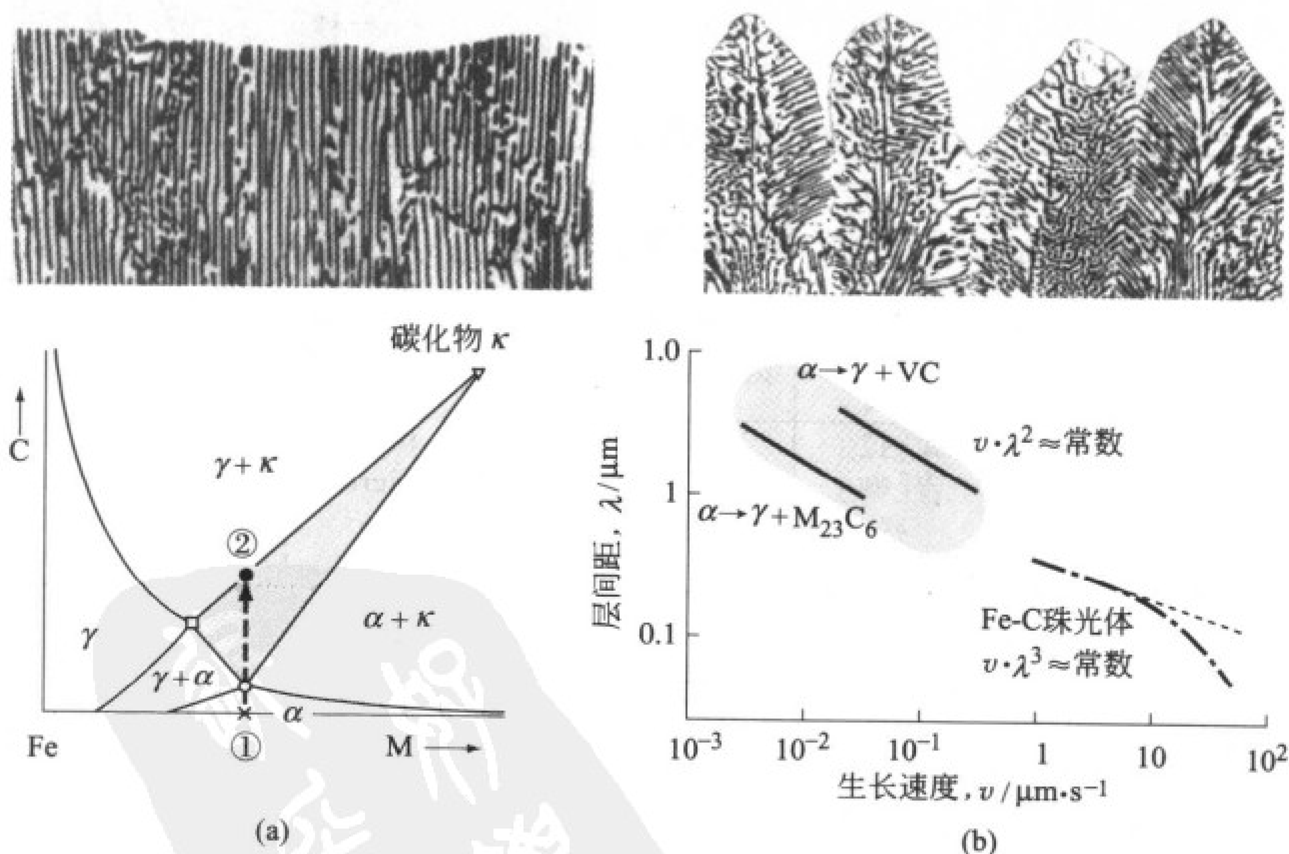


图 9　由渗碳形成的珠光体组织

（a 上）Fe-18Cr 合金和（b 上）Fe-18Cr-0.8Si 合金经 1273K 渗碳的组织（300 倍）；（a 下）Fe-M-C 系的等温相图；（b 下）层间距与生长速度的关系

附　　录

物理常数

阿伏伽德罗常数	N_0	$6.022\times10^{23}\ mol^{-1}$	基本电荷	e	$1.602\times10^{-19}\ A\cdot s$
波尔兹曼常数	k_B	$1.38\times10^{-23}\ J\cdot K^{-1}$	真空磁导率	μ_0	$1.257\times10^{-6}\ J\cdot A^{-1}\cdot m^{-1}$
普朗克常数	h	$6.626\times10^{-34}\ J\cdot s$	重力加速度	g	$9.807\ m\cdot s^{-2}$
气体常数	R	$8.314\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	玻尔磁子	μ_B	$9.274\times10^{-24}\ A\cdot m^2$

单位符号

A＝安培	℉＝华氏度	m＝米
Å＝埃	ft＝英尺	min＝分
atm＝大气压	g＝克	mol＝摩尔
bar＝巴	h＝时	N＝牛顿
℃＝摄氏度	in＝英寸	Pa＝帕斯卡
cal＝卡	J＝焦耳	psi＝磅力/平方英寸
dyn＝达因	K＝开尔文	s＝秒
eV＝电子伏特	lb_f＝磅力(如重力)	Torr＝托
erg＝尔格	lb_m＝磅(质量)	W＝瓦特

SI 词头符号

符　号	词头名称		因　数	符　号	词头名称		因　数
	英文	中文			英文	中文	
T	tera	太[拉]	10^{12}	m	milli	毫	10^{-3}
G	giga	吉[咖]	10^{9}	μ	micro	微	10^{-6}
M	mega	兆	10^{6}	n	nano	纳[诺]	10^{-9}
k	kilo	千	10^{3}	p	pico	皮[可]	10^{-12}

希腊字母

Α	α	alpha	Ι	ι	iota	Ρ	ρ	rho
Β	β	beta	Κ	κ	kappa	Σ	σ	sigma
Γ	γ	gamma	Λ	λ	lambda	Τ	τ	tau
Δ	δ	delta	Μ	μ	mu	Υ	υ	upsilon
Ε	ε	epsilon	Ν	ν	nu	Φ	ϕ(φ)	phi
Ζ	ζ	zeta	Ξ	ξ	xi	Χ	χ	chi
Η	η	eta	Ο	ο	omicron	Ψ	ψ	psi
Θ	θ	theta	Π	π	pi	Ω	ω	omega

单位换算表

长度[SI 单位:m]

1 Å$=10^{-10}$ m	1 mm$=10^{-3}$ m
1 pm$=10^{-12}$ m	1 km$=10^{3}$ m
1 nm$=10^{-9}$ m	1 in$=0.025$ m
1 μm$=10^{-6}$ m	1 ft$=0.305$ m

质量[SI 单位:kg]

1 g$=10^{-3}$ kg	1 $lb_m=0.454$ kg
1 Mg$=10^{3}$ kg	

密度[SI 单位:kg/m^3]

1 g/cm$^3=10^3$ kg/m^3

1 $lb_m/ft^3=16.02$ kg/m^3

1 $lb_m/in^3=27.7\times10^3$ kg/m^3

时间[SI 单位:s]

1 min$=60$ s	1 h$=3.6$ ks

力[SI 单位:N$=$kg·m/s^2]

1 dyn$=10^{-5}$ N	1 lbf$=4.448$ N
1 kgf$=9.807$ N	

压力或应力[SI 单位:Pa$=$N/m^2]

1 kgf/mm$^2=9.807\times10^6$ Pa$=9.807$ MPa

1 bar$=10^5$ Pa

1 torr$=1$ mmHg$=133.3$ Pa

1 atm$=760$ torr$=1.013\times10^5$ Pa

1 psi$=1$ lbf/in$^2=6.89\times10^3$ Pa

能量[SI 单位:J$=$N·m]

1 erg$=10^{-7}$ J	1 kgf·m$=9.807$ J
1 eV$=1.602\times10^{-19}$ J	1 ft·lbf$=1.356$ J
1 cal$=4.184$ J	

摩尔能量[SI 单位:J/mol]

1 cal/mol$=4.184$ J/mol

1 erg/atom$=6.022\times10^{16}$ J/mol

1 eV/atom$=9.648\times10^4$ J/mol

界面或表面能量[SI 单位:J/m^2]

1 erg/cm$^2=10^{-3}$ J/m^2

界面或表面张力[SI 单位:N/m]

1 dyn/cm$=10^{-3}$ N/m$=1$ mN/m

温度[SI 单位:K]

$T(℃)=T(K)-273$

$T(℉)=(9/5)[T(K)-273]+32$

比热容量[SI 单位:J/(kg·K)]

1 cal/(g·℃)$=4.184$ kJ/(kg·K)

扩散系数[SI 单位:m^2/s]

1 cm^2/s$=10^{-4}$ m^2/s

黏度[SI 单位:Pa·s]

1 P(泊)$=1$ dyn·cm^{-2}·s$=10^{-1}$ Pa·s

元素周期表

例：26 ← 原子序数；Fe ← 元素符号；55.847 ← 原子量

金属　非金属　类金属

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8	8	8	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0
1 H 1.0080																	2 He 4.0026
3 Li 6.939	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.183
11 Na 22.990	12 Mg 24.312											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.064	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.956	22 Ti 47.90	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.54	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.91	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (99)	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	镧系元素	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po (210)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	锕系元素															

镧系元素	57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.35	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.92	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
锕系元素	89 Ac (227)	90 Th 232.04	91 Pa (231)	92 U 238.03	93 Np (237)	94 Pu (242)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (249)	99 Es (254)	100 Fm (253)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

注：本元素周期表为原著所附。——编辑注

索　　引

I

J

著者著作要目[1]

编著教科书

1.《金属组织学》，须藤 一，田村今男，**西泽泰二**合著，丸善-金属工学标准教科书，1972
2.《金属组织写真集——钢铁材料篇》，**西泽泰二**，佐久间健仁著，日本金属学会-金属工学系列丛书，1979
3.《人类与铁——铁的科学传奇》，**西泽泰二**，万谷志郎，德田昌则合著，日本东北大学公开广播教育讲座，1992

研究论文

1. 合金元素对钢铁再结晶软化的影响，佐藤知雄，金子秀夫，**西泽泰二**，本田裕：鉄と鋼，40（1954），1115-1119
2*. Isolation of Cementite from Carbon Steel. — Study on Carbides in Iron and Steel by Electrolytic Isolation Method.（Report 1）. Tomo-o Sato and **Taiji Nishizawa**：The Technology Reports the Tohoku University，XX（1955），121-130
3. 论白口铁中渗碳体的石墨化——钢铁中碳化物电解分离研究（3），佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会誌，19（1955），445-448
4. 论轴承钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅰ），佐藤知雄，**西泽泰二**，本田裕：鉄と鋼，41（1955），40-44
5. 各种元素对渗碳体居里温度的影响——钢铁中碳化物电解分离研究（5），佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会誌，20（1956），340-344
6. 论高碳高铬模具钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅱ），佐藤知雄，**西泽泰二**，本田裕：鉄と鋼，42（1956），1118-1122
7. 论低合金钢中渗碳体的非均质性，佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会誌，21（1957），47-55
8. 碳素钢及低合金钢在回火中析出的碳化物——钢铁中碳化物电解分离研究（7），佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会誌，21（1957），418-422
9. 论钨钢中的碳化物——钢铁中碳化物电解分离研究（8），佐藤知雄，**西泽泰二**，大桥正昭：日本金属学会誌，21（1957），662-665

---

[1] 为方便读者阅读，下述著作中的日文文章名、某些文献要素及著者名已译成中文。——译者注

10. 论几种强韧钢的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅲ），佐藤知雄，**西泽泰二**，大桥正昭：鉄と鋼，43（1957），485-489
11. 钨钢中的 $M_{23}C_6$ 型碳化物的分解过程，佐藤知雄，**西泽泰二**，大桥正昭：日本金属学会誌，22（1958），141-144
12. 论低 W-Cr 切削用工具钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅳ），佐藤知雄，**西泽泰二**，大桥正昭：鉄と鋼，43（1957），146-150
13. 几种冷作模具钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅴ），佐藤知雄，**西泽泰二**，松井弘佑：鉄と鋼，44（1958），565-570
14. W-Cr-V 热作模具钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅵ），佐藤知雄，**西泽泰二**，松井弘佑：鉄と鋼，44（1958），1378-1382
15. 论钢中碳化物的硬度，佐藤知雄，**西泽泰二**，石原襄：日本金属学会誌，23（1959），403-407
16. 论W高速钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅶ），佐藤知雄，**西泽泰二**，松井弘佑：鉄と鋼，45（1959），409-415
17. 论高C高V高速钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅷ），佐藤知雄，**西泽泰二**，松井弘佑：鉄と鋼，45（1959），511-516
18. 论Mo高速钢和Co高速钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（Ⅸ），佐藤知雄，**西泽泰二**，松井弘佑：鉄と鋼，45（1959），1346-1451
19*. Partition of Alloying Elements between Carbides and Ferrite in Annealed Steels — Study on Carbides in Iron and Steel by Electrolytic Isolation Method. (Report **2**). Tomo-o Sato and **Taiji Nishizawa**: The Technology Reports of the Tohoku University, XXV (1960), 65-75
20*. Behaviour of Cementite during Cold—Working and Subcritical Annealing — Study on Carbides in Iron and Steel by Electrolytic Isolation Method. (Report 3). Tomo-o Sato and **Taiji Nishizawa**: The Technology Reports of the Tohoku University, XXV (1960), 93-104
21. 论Mo钢中的碳化物，佐藤知雄，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，24（1960），395-369
22. 论Mo钢中的碳化物（续），佐藤知雄，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，24（1960），495-473
23. On the Carbide Reactions, Secondary Hardening and Volume Change Occurring in the 4th Stage of Tempering of Alloy Steels. Tomo-o Sato, Hideo Kaneko and **Taiji Nishizawa**: The J. of Australian Institute of Metals, 5 (1960), 123-130
24. Cr-Mo-V热作模具钢中的碳化物——实用特殊钢中碳化物电解分离研究（X），佐藤知雄，**西泽泰二**，玉置维昭：鉄と鋼，46（1960），1550-1554
25. 含特殊元素软钢中的硫化物，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌：25（1961），328-331

26*. Study of Sulfides in Steel by the Electrolytic Isolation Method. Hideo Kaneko, **Taiji Nishizawa and Koreaki Tamaki: Trans. of the Japan Institute of Metals**, 2 (1961), 222-228

27. 不锈钢中的硫化物，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，25 (1961)，560-564

28. Carbides in Molybdenum Steels. Tomo-o Sato, **Taiji Nishizawa** and Koreaki Tamaki: Trans. of the Japan Institute of Metals, 3 (1962), 196-202

29. 钢中合金元素的硫化物形成倾向，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，27 (1963)，299-304

30. 在钢的热加工中硫化物系夹杂物的行为，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，27 (1963)，305-311

31. 关于钢中硫化物的相图研究，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，27 (1963)，312-318

32*. 关于 Fe-P 基三元合金中磷化物相的研究，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭：日本金属学会誌，29 (1965)，159-165

33. P在 αFe 和 γFe 中的溶解度，金子秀夫，**西泽泰二**，玉置维昭，谷藤晓男：日本金属学会誌，29 (1965)，166-170

34. 合金中等轴晶与柱状晶的生成机制，金子秀夫，**西泽泰二**，冈 畅：日本金属学会誌，29 (1965)，1032-1035

35. 关于含 B 不锈钢中存在的碳化物，金子秀夫，**西泽泰二**，千叶 昂：日本金属学会誌，30 (1966)，157-163

36*. Fe-B-C系中存在的硼化物和碳化物，金子秀夫，**西泽泰二**，千叶 昂：日本金属学会誌，30 (1966)，263-269

37. Mn-Al和 Mn-Al-Ti 系合金中 ε 相的高温相变，金子秀夫，**西泽泰二**，本间基文：日本金属学会誌，31 (1967)，1326-1331

38. Mn-Al铁磁性合金的磁化强度，金子秀夫，**西泽泰二**，本间基文：日本金属学会誌，31 (1967)，1331-1336

39*. Thermodynamic of Fe-C-Mn, Fe-C-Cr and Fe-C-Mo System Report 4602. **Taiji Nishizawa**: Swedish Council for Applied Research, 1967

40. 扩散偶中的异相平衡，**西泽泰二**，千叶 昂：日本金属学会誌，33 (1969)，869-870

41*. 扩散偶中异相平衡的唯象考察，**西泽泰二**，千叶 昂：日本金属学会誌，34 (1970)，629-637

42. Application of Computer Method for Optimizing the Thermodynamical Evaluation of Equilibrium Data in Ternary Fe-C Alloys. Hans Harvig, **Taiji Nishizawa** and Björn Uhrenius: Metallurgical Chemistry-Proceedings of a Symposium held at Brunel University and the National Physical Laboratory, (1971), 431-443

43. 钢铁中合金元素的铁素体/奥氏体稳定化参数，石田清仁，**西泽泰二**，日本金属学会

誌，36 (1972)，270-277
44. Thermodynamic Study of the Fe-Mo-C System at 1000℃. **Taiji Nishizawa**: Scandinavian J. of Metallurgy，1 (1972)，41-48
45. 合金元素对 ε 铁稳定性的影响，石田清仁，**西泽泰二**：日本金属学会誌，36 (1972)，1238-1245
46. The distribution of Chromium between Ferrite and Austenite and the Thermodynamics of the α-γ Equilibrium in the Fe-Cr and Fe-Mn Systems. Gernot Kirchner，**Taiji Nishizawa** and Björn Uhrenius: Metallurgical Trans.，4 (1973)，167-174
47. Fe-Mn-V，Fe-Mn-Mo 及 Fe-Mn-Si 系中的 γ 相圈，石田清仁，涉谷 冽，**西泽泰二**：日本金属学会誌，37 (1973)，1305-1313
48. Fe-C-B 三元系相平衡的热力学解析，长谷部光弘，**西泽泰二**：日本金属学会誌，38 (1974)，46-54
49. Ferrite/Austenite stabilizing Parameter of Alloying Elements in Steel at 200～500℃. Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals，15 (1974)，217-224.
50. Effect of Alloying Elements on Stability of Epsilon Iron. Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals，15 (1974)，225-231
51. 由δ共析相变形成的珠光体组织的电子显微镜观察，佐久间健仁，芳贺道穗，**西泽泰二**：日本金属学会誌，38 (1974)，192-198
52. Cu-Zn扩散偶中形成的β相的位向，山本 实，佐久间健仁，**西泽泰二**：日本金属学会誌，38 (1974)，637-645
53. 奥氏体中渗碳体的奥斯特瓦尔德熟化，佐久间健仁，熊谷仁治，**西泽泰二**：鉄と鋼，60 (1974)，2153-2164
54. Transmission Electron Microscopic Study of a Delta-Eutectoid Structure Produced by Carburization of Fe-Cr Alloy. Taketo Sakuma，Michio Haga and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals，16 (1975)，225-233
55. Effect of Magnetism on the Solubility of Beryllium in Alpha Iron. Musong Ko and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals，16 (1975)，369-371
56. Phenomenological Consideration on the Compositional Deviation from Equilibrium at the bcc/fcc Interface in Fe: Cr Diffusion Couples. **Taiji Nishizawa** and Akira Chiba: Trans. of the Japan Institute of Metals，16 (1975)，767-778
57*. 合金元素对铁素体/奥氏体界面移动度的影响，富樫房夫，**西泽泰二**，日本金属学会誌，40 (1976)，12-21
58. 磁性转变对合金元素在渗碳体/铁素体之间分配的影响，高武盛，佐久间健仁，**西泽泰二**，日本金属学会誌，40 (1976)，593-601
59*. 根据包含界面移动度的速度公式对珠光体转变的解析，富樫房夫，**西泽泰二**，日本金属学会誌，40 (1976)，691-700

60. 渗碳形成的δ珠光体组织的形态和生长机制，斋藤卓，佐久间健仁，**西泽泰二**，日本金属学会誌，40（1976），1164-1172

61. A Characteristic Dislocation Network Resulting from the Diffusion on Antimony into Iron Single Crystals. Taketo Sakuma, Kazuyoshi Yamazaki and **Taiji Nishizawa**: Scripta Metallurgical, 10（1976），687-691

62. Dislocation Structure Formed by Interstitial Diffusion of Carbon in an Austenitic Steel. Taketo Sakuma, Sadakazu Takada, Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: Trans. Japan Institute of Metals, 17（1976），637-644

63. 由于碳扩散在 Ni 单晶体中形成的位错组织，高田佐太一，佐久间健仁，**西泽泰二**：日本金属学会誌，41（1977），766-772

64. 间隙型扩散过程中晶格应变的形成与消失，佐久间健仁，高田佐太一，**西泽泰二**：日本金属学会誌，41（1977），773-777

65. Change in Stress Distribution during Interstitial Diffusion of Carbon in Nickel Single Crystals. Taketo Sakuma, Sadakazu Takada and **Taiji Nishizawa**: Scripta Metallurgical, 11（1977）. 201-206

66. An Thermodynamic Study of the Fe-Cr-C Systems at 1000℃. **Taiji Nishizawa** and Björn Uhrenius: Scandinavian J. of Metallurgy, 6（1977），67-73

67. An Experimental Study of the Fe-Mn-C and Fe-Cr-C Systems at 1000℃. **Taiji Nishizawa**: Scandinavian J. of Metallurgy, 6（1977），74-78

68. Diffusion-Induced Dislocations in α-Iron Single Crystals. Taketo Sakuma, Kazuyoshi Yamazaki and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals, 19（1978）43-52

69. Analysis and Synthesis of Phase Diagrams of the Fe-Cr-Ni, Fe-Cu-Mn and Fe-Cu-Ni Systems. Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics-Proceedings of Workshop held at NBS, Gaitherburg,（1977），911-954

70. 磁性转变对合金元素在 αFe 中溶解度的影响，高武盛，**西泽泰二**，日本金属学会誌，43（1979），118-126

71. Co在 αFe 磁性转变致使溶解度曲线异常方面的影响，高武盛，**西泽泰二**，日本金属学会誌，43（1979），126-135

72*. Thermodynamic Analysis of Solubility and Miscibility Gap in Ferromagnetic Alpha Iron Alloys. **Taiji Nishizawa**, Mitsuhiro Hasebe and Musong Ko: Acta Metallurgica, 27（1979），817-828

73. The Effect of Alloying Element of the Coarsening Behavior of Cementite Particles in Ferrite. Taketo Sakuma, Naoto Watanabe and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals, 21（1980），159-168

74. Calculation of Phase Diagrams of the Iron-Copper and Cobalt-Copper Systems. Mitsu-

hiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: CALPHAD, 4 (1980), 83-100

75*. Morphology and Growth Kinetics of Delta-Pearlite Formed by Carburization of Binary Iron Alloys. Takashi Saito, Taketo Sakuma and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals, 21 (1980), 471-482

76*. Cellular Growth of Delta-Pearlite Formed by Carburization of Ternary Iron Alloys. Takashi Saito, Taketo Sakuma and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals, 21 (1980), 483-494

77. 磁性转变对 Co 中合金元素溶解度的影响，高武盛，魏明镛，**西泽泰二**：日本金属学会誌，45 (1981)，341-346

78*. 12%Cr 钢碳化物弥散析出型渗碳 (CD 渗碳)，郝士明，高武盛，**西泽泰二**：日本金属学会誌，45 (1981)，1195-1201

79*. Effect of Magnetic Transition on the Solubility of Alloying Elements in BCC Iron and FCC Cobalt. Takemori Takayama, Myeong Yong Wey and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Japan Institute of Metals, 22 (1981). 315-325

80. Further Study on Phase Diagram of the Iron-Copper System. Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: CALPHAD, 5 (1981), 105-108

81*. Growth of Alloy Carbide Particles in Austenite. Myeong Yong Wey, Taketo Sakuma and **Taiji Nishizawa**: Trans. of Japan Institute of Metal, 22 (1981), 733-742

82. Co-Cr系及 Co-Cu-Ni 系相图的计算机解析，长谷部光弘，及川 敬，**西泽泰二**：日本金属学会誌，46 (1982)，577-583

83. Co-Cu-Mn系及 Co-Cu-Ni 系相图的计算机解析，长谷部光弘，及川 敬，**西泽泰二**：日本金属学会誌，46 (1982)，584-590

84. 低合金双相钢的晶粒长大，高山武盛，魏明镛，**西泽泰二**：鉄と鋼，68 (1982)，1016-1023

85. 低合金双相钢的渗碳，鎌田真一，桥浦广吉，**西泽泰二**：日本金属学会誌，47 (1983)，359-364

86*. Thermodynamic Analysis of the Miscibility Gap Due to Ordering in Ternary Systems. **Taiji Nishizawa**, Shi Ming Hao (郝士明), Mitsuhiro Hasebe and Kiyohito Ishida: Acta Metallurgica, 31 (1983), 1403-1416

87. Calculation of Fe-C, Co-C and Ni-C Phase Diagrams. Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Iron and Steel Institute of Japan, 24 (1984), 857-864

88. Miscibility Gap in Fe-Ni and Fe-Ni-Al-Co Systems. Shi Ming Hao (郝士明), Takemori Takayama, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 15A (1984), 1819-1828

89. 双相不锈钢的晶粒长大，阿部雅之，日裏昭，石田清仁，**西泽泰二**：鉄と鋼，70 (1984)，2025-2032

90*. Role of Alloying Elements in Phase Decomposition in Alnico Magnet Alloys. Shi Ming Hao (郝士明), Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 16A (1985), 179-185

91. Effect of Magnetic Transition on Solubility of Carbon in bcc Fe and fcc Co-Ni Alloys. Mitsuhiro Hasebe, Hiroshi Ohtani and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 16A (1985), 913-921

92. Grain Boundary Segregation in Ferromagnetic Alloys. Kiyohito Ishida, Shigeki Yokoyama and **Taiji Nishizawa**: Acta Metallurgica, 33 (1985). 225-264

93. Calculation of Fe-C-S Ternary Phase Diagram. Hiroshi Ohtani and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Irom and Steel Institute of Japan, 26 (1986). 655-663.

94. Solubility of Antimony in Cobalt, Nickel and Co-Ni Alloys. Kiyohito Ishida, Mitsuhiro Hasebe, Naoyuki Ohnishi and **Taiji Nishizawa**: J. of the Less-Common Metals, 114 (1985), 361-373

95. Computation of Dual Phase Region in Low Alloy Steels. Kiyohito Ishida, **Taiji Nishizawa** and Hidehiro Wakakuwa: HSLA Steels-Proceedings of International Conference of HSLA Steels'85, Beijing, ASM International, (1987), 851-955

96. Fe-C-S三元系相图的计算机解析，阿部雅之，大谷博司，**西泽泰二**，鉄と鋼，73 (1987), 152-159

97. Miscibility Gap Due to Ordering in the bcc Fe-Ge System. Hirotoshi Enoki, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 18A (1987), 949-955

98. 低合金双相钢的渗碳，石田清仁，大久保诚人，魏明镛，**西泽泰二**，日本金属学会誌，52 (1988), 388-394

99. Phase Diagram of the Ga-As-Sb System. Kiyohito Ishida, Tohru Shumiya, Tadao Nomura, Hiroshi Ohtani and **Taiji Nishizawa**: J. of the Less-Common Metals, 142 (1988), 135-144

100. Phase Diagram of the Al-In-Sb System. Kiyohito Ishida, Tohru Shumiya, Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: J. of the Less-Common Metals 143 (1988), 279-289

101*. Calculation of Fe-C-B Ternary Phase Diagram. Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Iron and Steel Institute of Japan, 28 (1988), 1043-1050

102. Calculation of Fe-C-Ti Ternary Phase Diagram. Hiroshi Ohtani, Takashi Tanaka, Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: CALPHAD, 12 (1988), 225-246

103*. Calculation of Fe-C-Nb Ternary Phase Diagram. Hiroshi Ohtani, Mitsuhiro Hasebe and **Taiji Nishizawa**: CALPHAD, 13 (1989). 183-204

104*. Data Base for Calculating Phase Diagrams of Ⅲ-Ⅴ Alloy Semiconductors. Kiyohito Ishida, Hironori Tokunaga, Hiroshi Ohtani and **Tajij Nishizawa**: J. of Crystal

Growth, 98 (1989), 140-147

105. Miscibility Gaps in the GaP-InP, GaP-GaSb, InP-InSb and InAs-InSb Systems. Kiyohito Ishida, Tadao Nomura, Hironori Tokunaga, Hiroshi Ohtani and **Taiji Nishizawa**: J. of the Less-Common Metals, 155 (1989), 193-206.

106. Phase Equilibria in Cobalt-Rich Portions of the Co-Si and Co-Ge Systems. Hirotoshi Enoki, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: J. of the Less-Common Metals, 160 (1990), 153-160

107. Phase Equilibria in Fe-Mn-Al-C Alloys. Kiyohito Ishida, Hiroshi Ohtani, Naoya Satoh, Ryosuke Kainuma and **Taiji Nishizawa**: Trans. of the Iron and Steel Institute of Japan, 30 (1990), 680-686

108*. Ductility Enhancement in NiAl (B2) -Base Alloys by Microstructural Control. Kiyohito Ishida, Ryosuke Kainuma, Naoto Ueno and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 22A (1991), 441-446

109. Experimental Study on Interaction Parameter for Carbon and Alloying Elements In Austenite and Ferrite. **Taiji Nishizawa**, Kiyohito Ishida, Hiroshi Ohtani, Chikara Kami and Minoru Shwa: Scandinavian. J. of Metallurgy, 20 (1991). 62-72

110*. Thermoelastic Martensite and Shape Memory Effect in B2 Base Ni-Al-Fe Alloy with Enhanced Ductility. Ryosuke Kainuma, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 23A (1992), 1147-1153

111. Miscibility Gap In Ⅲ-Ⅳ Alloy Semiconductor Systems. Hiroshi Ohtani, Katsuya Kojima, Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**: J. Alloys and Compounds, 182 (1992), 103-114

112. Partition of Alloying Elements between γ (A1), γ' (L_{12}) and β (B2) Phases in Ni-Al Base Systems. Cheng Chang Jia, Kiyohito Ishida, and **Taiji Nishizawa**: Metallurgical Trans., 25A (1994), 474-485

113. Morphological Stability of γ/α Interface Formed by Carburization in Fe-C-X Alloys. M. Ichinose, F. Togashi, K. Ishida and **T. Nishizawa**: Metallurgical Trans., 25A (1994), 531-537

114. The Control of the Morphology of MnS Inclusions in Steel during Solidification. K. Oikawa, H. Ohtani, K. Ishida, **T. Nishizawa**: ISIJ International 35 (1995), 402

115. $Cu-Cu_2S$ 合金的稳定凝固与亚稳凝固. 及川胜成，川下宜郎，大谷博司，石田清仁，**西泽泰二**：日本金属学会誌，59 (1995), 1207

116. Effect of Magnetic transition on Phase Equilibria in Iron Alloys. **T. Nishizawa**: J. Phase Equilibria 16 (1995), 379-389

117. Anomalies in Phase Equilibria due to Magnetic Transition in Fe-Zn, Co-Zn, and Fe-Co-Zn Systems. T. Takayama, S. Shinohara, K. Ishida and **T. Nishizawa**: J. Phase Equilibria 16 (1995), 390-395

118*. Effect of Titanium Addition on the Formation and Distribution of MnS Inclusions in Steel during Solidification. K. Oikawa, K. Ishida and **T. Nishizawa**: ISIJ International 37 (1997), 232

119*. Examination of the Zener Relationship between Grain Size and Particle Distribution. **T. Nishizawa**, I. Ohnuma and K. Ishida: Materials Trans. JIM. 38 (1997), 950

120. Solubility Product of TiN in Austenite. K. Inoue, I. Ohnuma, H. Ohtani, K. Ishida and **T. Nishizawa**: ISIJ International 38 (1998), 991

121*. Computer Simulation of Grain Growth in Dual-Phase Structures. I. Ohnuma, K. Ishida and **T. Nishizawa**: Phil Mag. A, 79 (1999), 1131-1144

122*. Thermodynamics of Microstructure Control by Particle Distribution. **T. Nishizawa**: ISIJ International 40 (2000), 1269

123*. 氧化物成分对含 Ti 铁素体不锈钢凝固组织的影响. 藤春浩志，栃植信二，小溝裕一，**西泽泰二**：鉄と鋼，87 (2001), 707

124*. Correlation between Interfacial Energy and Phase Diagram in Ceramic-Metal System. **T. Nishizawa**, I. Ohnuma and K. Ishida: J. Phase Equilibria 22 (2001), 269

125*. W对马氏体耐热钢中 $M_{23}C_6$ 奥斯特瓦尔德熟化的影响. 吉泽 满，五十岚正晃，**西泽泰二**：鉄と鋼，91 (2005), 272

讲义-解说-评述

1. 特殊钢中的碳化物反应，佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会誌，19 (1955), A151-156

2. 金属材料中构成相的电解分离 (1)(2)，**西泽泰二**：日本金属学会会報，1 (1962), 480-484；534-537

3. 高速钢中的碳化物，佐藤知雄，**西泽泰二**：日本金属学会会報，2 (1963), 564-571

4. 定量金属组织学，佐久间健仁，**西泽泰二**：日本金属学会会報，10 (1971), 279-289

5. 关于相图的最近期研究，长谷部光弘，**西泽泰二**：日本金属学会会報，10 (1971), 279-289

6. 铁基合金的热力学(1)(2)(3)(4)，**西泽泰二**：日本金属学会会報，12 (1973), 35-47；189-203；321-335；401-417

7. 假如真的存在 β Fe—磁性转变引起的相平衡异常，**西泽泰二**：日本金属学会会報，17 (1978), 790-797

8. 铁基合金相图的热力学解析(1)(2)，**西泽泰二**，长谷部光弘：鉄と鋼，67 (1981), 1887-1898；2086-2097

9. 杂质元素含量的降低对组织形成的影响，**西泽泰二**：日本钢铁协学会-纪念西山技术讲座 (第 90、91 届)—钢中杂质元素降低及其效果— (1983), 1-19

注：带星号 (*) 者为著者自选代表性论文目录。

10. 单相钢和双相钢的晶粒长大，**西泽泰二**：鉄と鋼，70（1984），1984-1992
11. 相图热力学，**西泽泰二**：日本金属学会讲座，相图-从基础到应用，（1987），19-27
12. Phase Diagrams for Microalloyed Steel. **Taiji Nishizawa**：Proceedings of International Conference on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals，The Iron and Steel Institute of Japan，（1988），39-48
13. 相图的计算机解析，**西泽泰二**：日本钢铁学会-西山纪念技术讲座（第131～132届），钢铁材料的性能预测、控制技术的现状与将来，（1989），17-43
14. Role of Miscibility Gaps in Magnetic Alloys：Alnico，Fe-Cr-Co and Co-Cr. Kiyohito Ishida and **Taiji Nishizawa**：User Aspects of Phase Diagrams，The Institute of Metals，（1991），185-198
15. 固体扩散偶中异相界面的形态控制，贝沼亮介，一濑雅文，**西泽泰二**：日本金属学会会報，31（1992），132-137
16. Progress of CAL PHAD — The 37th Honda Memorial Lecture. **Taiji Nishizawa**：Materials Trans. the Japan Institute of Metals，33（1992），713-722
17. 具有新功能的 NiAl 基合金组织的控制，石田清仁，贝沼亮介，**西泽泰二**：日本金属学会会報，32（1993），143-150
18. 相图总论—以氧化物材料作为题材— 西泽泰二：1994 年日本金属学会 Seminar，（相图在材料开发、设计中的应用）
19. Thermodynamics of Micro-Alloying—The 46th Gold Medalist's Memorial Lecture—**T. Nishizawa**：Materials Trans. JIM 42（2001），2027
20. 以夹杂物作为形核促进剂的组织控制—"俵奖"获奖纪念讲演，**西泽泰二**：日本钢铁协会论坛，10（2005），583



译 后 记

初稿译完，进入校对阶段，曾感到终于可以松口气了，殊不知繁难的校对才是真正的考验。翻译过程中有欣赏原作的愉悦，有增长知识的欣喜。而校对则是一次次地面对自己的粗心，一次次地发现自己的错失，使一度积攒起的得意终至消耗殆尽，最后校对的总时间也超过了翻译。这时我回想起原著差错率之低，不禁对原著者和编校者的严谨作风肃然起敬。

作为著者的学生，我一直十分景仰先生的品格和学问，很早就曾萌生过让我国更多青年学者了解西泽教授的念头。现在，当我本人也已过退休之年的时候，欣逢先生的力作出版，使我终于得偿夙愿，内心十分庆幸。

著者在任教时代讲稿的基础上对材料组织的热力学问题进行了如此细致缜密、精到全面的重新思考，更使我深为其苦心孤诣所感动。使我懂得了尽管在同时代学者中西泽教授不善应酬、不事张扬，却受到同行们广泛尊重的原因。见到了一位诲人不倦的师长在退休后是这样对待自己的事业的。

掩卷回思，一度曾为书名而踌躇不决。原著书名意为“Thermodynamics of Microstructure”。“Microstructure”通常有“显微组织”和“微观组织”两种译法。而近年来有人试图将这两个名称与“光学显微组织”和“电子显微镜组织”两个尺度对应起来；而物理学家眼中的“微观世界”也确实经常是指原子、电子等极小尺度的行为。但是，无论在中文中还是在外文中，“微观”（micro-）都只是与“宏观”（macro-）相对而生的概念，并不需要依据绝对尺寸量级来划分，比如“微观经济”、“微观管理”、“微观社会学”等就是明证，所以这里揣度著者初衷，选择了“微观组织”的译法。

原书不仅内容精当、逻辑严谨，而且语言流畅、修辞优美。使我在翻译过程中不仅感受到阅读优秀作品的乐趣，也深切领略了为保持著者原意又不失原书风格而在遣词造句上所产生的推敲难度。我尽了最大努力，但有多处仍感力不从心。

不过，我还是为在退休之后所做的第一件事就是向同行们和年轻学者们介绍了一本好书而感到欣慰。

我的学生李洪晓博士、任玉平博士，博士生李龙、董丹阳、刘杨等帮助我进行了译稿的校对，在此谨致谢忱。

译者识于东北大学　铁晶画屋

2006. 3

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝微观组织的热力学
作者＝（日）西泽泰二著；郝士明译
页数＝２９６
ｓｓ号＝１１７１６３０４
出版社＝化学工业出版社
出版日期＝２００６．０５